



TITLE:

ブラウン運動と化学反応(講義ノート)

AUTHOR(S):

森田, 昭雄

CITATION:

森田, 昭雄. ブラウン運動と化学反応(講義ノート). 物性研究 1990, 54(3): 147-206

ISSUE DATE:

1990-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94088>

RIGHT:

講義ノート

ブラウン運動と化学反応

森田昭雄 (東京大学教養学部)

(1990年6月6日受理)

- 1 はじめに
- 2 ブラウン運動の理論
 - 2-1 ガウスの確率変数
 - 2-2 久保の振動子
 - 2-3 確率微分方程式
 - 2-4 自由なブラウン運動
 - 2-5 Fokker-Planck方程式
 - 2-6 化学反応速度論
- 3 二値ノイズ
 - 3-1 二値ノイズの性質
 - 3-2 自由なブラウン運動
 - 3-3 Fokker-Planck方程式
 - 3-4 ノイズ誘起の遷移
 - 3-5 揺らぎの突出現象
 - 3-6 化学反応速度定数の揺らぎ
 - 3-7 化学反応における濃度の揺らぎ
 - 3-8 バネ定数の揺らぎと液体の性質

4 終わりに

付録 Fokker-Planck-Kramersの式を用いたKramersの反応速度係数に関する取り扱いとアーテファクト

参考文献

MORITA, Akio. 6-8, Feb. 1990 at Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University.

記録者: 伊吹和泰 (京大・理・化)

1 はじめに

非平衡過程をアタックする流儀には、いろいろなものがあります。Boltzmannの方程式、Liouvilleの方程式、等々。その中で、いちばん私の性格にあった流儀がブラウン運動です。ブラウン運動というのは、普通のNewtonの力学に摩擦などの不可逆性をもたせたもの、つまりNewtonの法則の拡張だと思えます。Newtonの方程式は、完全な真空中の運動です。しかし、我々が完全な真空を作り出すことが出来ないとしたら、粒子の運動を記述するのは、ブラウン運動のLangevin方程式の方が便利です。

ブラウン運動について書かれた本は、あまりありません。物理屋さんの書いた本はありますが、ハイブrowって言うんでしょうか、化学屋には必ずしもアピールするとは言いがたい。そこで、ここではまずブラウン運動の理論のキーワード、基礎的なアイディアについて話していきます。あまり厳密なderivationはしないつもりですけど、いちばんおいしいフルーツの部分についてお話しします。そのあとで、私がいま研究している問題、化学反応における速度定数や濃度の揺らぎの問題にふれていきたいと思えます。

2 ブラウン運動の理論

2-1 Gaussの確率変数

ブラウン運動の理論で最初にスタートしなければならないのは、確率変数の話からです。確率変数 (random variabes) というのは、統計的な性質は与えるけれども、個々のものがどうい値をとるかは指定しないような変数です。普通の関数は、行儀がよくて、例えば微分が無限に可能であるというような挙動をしますが、確率変数に関しては、そういったことは要求しません。ある値をとるのはどれくらいの確率か、というような大雑把な議論になります。その確率変数の中で最もポピュラーなものが、Gaussの確率変数 (Gaussian random variable) です。

Gaussの確率変数にはいろいろな定義のしかたがあります。その中でいちばん解りやすいのは、特性関数 (characteristic function) を使った方法でしょう。いま、確率変数 x ($-\infty < x < \infty$) に関する分布関数 $W(x)$ を考えます。 $W(x)$ は x における確率密度で、 $W(x) dx$ が x から $x + dx$ の値をとる確率です。特性関数 $\Phi(u)$ は、密度関数のFourier変換

として、次のように定義されます。

$$\Phi(u) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x) e^{-iux} dx \quad (2-1-1)$$

当然ながら、Fourierの逆変換を使って $W(x)$ を表わすことが出来ます。

$$W(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(u) e^{+iux} du \quad (2-1-2)$$

つまり、 $\Phi(u)$ と $W(x)$ とは一対一で定義されています。 $\Phi(u)$ がきまれば $W(x)$ が解る訳で、コインの裏と表の関係にあります。

特性関数は、また次のようにも書けます。

$$\Phi(u, t) \equiv \langle e^{-iux} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-iu)^n}{n!} \langle x^n \rangle \quad (2-1-3)$$

$\langle \cdot \rangle$ は \cdot の平均を表わします。 $\langle x^n \rangle$ は x の n 次のモーメントといいます。

Gaussの確率変数に対する特性関数は次のようなものです。

$$\Phi(u) = \exp\left[-\frac{1}{2} u^2 \langle x^2 \rangle\right] \quad (2-1-4)$$

ただし、 $\langle x \rangle = 0$ とします。もし平均がゼロでないような変数 y があったとしたら、 $x = y - \langle y \rangle$ と置いてやればいから、これは本質的な制限ではありません。

確率過程における全ての情報は確率密度に入っています。波動関数が決まれば全ての状態が決まるように、確率密度が決まれば粒子のついての確率的な情報は全て決まる。その確率密度が x の二乗の平均値だけで決まっている、つまり、平均と分散（二乗の平均）が解れば、分布関数は一意的に決まる。それがGaussの確率変数の魅力的なところです。

(2-1-4)式を(2-1-2)式に代入すれば、Gaussの確率変数に対する分布関数 $W(x)$ が解ります。

$$W(x) = [2\pi \langle x^2 \rangle]^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{x^2}{\sigma^2}\right] \quad (2-1-5)$$

$$\sigma^2 \equiv \langle x^2 \rangle \quad (2-1-6)$$

σ は偏差、 σ^2 は分散と呼ばれています。Gaussの確率変数の分布関数は二次のモーメントだけで決まっているともいえます。

今のは一変数の場合でしたが、多変数の場合にはどうなるでしょうか。二変数を考えましょう。 x_1 と x_2 を変数として、その線形結合を作ります。

$$x = a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad (2-1-7)$$

この分散は次のようになります。

$$\langle x^2 \rangle = a_1^2 \langle x_1^2 \rangle + 2 a_1 a_2 \langle x_1 x_2 \rangle + a_2^2 \langle x_2^2 \rangle \quad (2-1-8)$$

二変数の場合には、それぞれの変数の分散の他に $\langle x_1 x_2 \rangle$ というような量が出てきました。これを相関関数 (correlation function) といいます。例えば、 x_1 を時刻 t_1 における粒子の位置、 x_2 を時刻 t_2 における粒子の位置とすることも出来ます。多変数の問題を論じるときには、このような相関関数が入ってきます。従って dynamic な問題を論ずるときは、必ず必要になる関数です。

(2-1-8) 式を (2-1-4) 式に入れれば特性関数が得られます。ただし、変数 u も二つ必要ですから、次のように置きます。

$$u a_1 = u_1 \quad (2-1-9)$$

$$u a_2 = u_2 \quad (2-1-10)$$

すると、二つの Gauss の確率変数に対する特性関数は次のようになります。

$$\Phi(u_1, u_2) = \exp \left[-\frac{1}{2} u_1^2 \langle x_1^2 \rangle - u_1 u_2 \langle x_1 x_2 \rangle - \frac{1}{2} u_2^2 \langle x_2^2 \rangle \right] \quad (2-1-11)$$

形式的には、このようにしていくらでも多変数への拡張が出来ます。Gauss の確率変数であれば、分布関数は、二乗の平均値と相関関数によって決まります。

2-2 久保の振動子

これくらいの簡単な準備があれば、かなりいろいろなことが出来ます。ここでは、久保の振動子 (Kubo's oscillator) のモデルを考えましょう [1]。それは次のような式で与えられます。

$$\dot{M}(t) = i \omega(t) M(t) \quad (2-2-1)$$

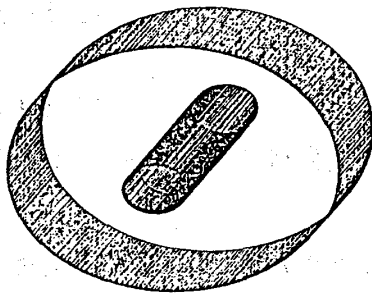


図2-2-1 久保の振動子の剛体車輪回転モデル

系の時間発展を考えるために $M(t)$ の時間微分 $\dot{M}(t)$ を考えます。 $M(t)$ がどんな物理量であるのか、久保先生は何も具体的な説明を与えていません。 $\omega(t)$ は Gauss の確率変数であるとしています。

この式の内容については、つぎのようなものが考えられます。図2-2-1 のように、流体の中に軸を固定された車輪があるとし、これは並進しませんし、面内を回転するだけですから

自由度は一です。回転角を ϕ とします。すると、

$$x = r \cos \phi \quad (2-2-2)$$

$$y = r \sin \phi \quad (2-2-3)$$

となります。ここで、 z を次のように定義します。

$$z = x + i y = r e^{i \phi} \quad (2-2-4)$$

z の時間発展を表わす式を書きます。

$$\dot{z} = i \dot{\phi} r e^{i \phi} = i \dot{\phi} z \quad (2-2-5)$$

$\dot{\phi}$ を ω と置けば、これは久保の振動子を表わす式になります。

久保の振動子のタイプの微分方程式は、非常に有効な場合があります。少しペダンティックかもしれませんが、後の有用性を考慮して、この方程式について抽象的に考えてみましょう。この微分方程式は、一般的には次のように書けます。

$$\frac{\partial A(x, t)}{\partial t} = \hat{D}(x, t) A(x, t) \quad (2-2-6)$$

$\hat{D}(x, t)$ は、発展演算子で、関数ではありません。これを時間 t について形式的に積分します。いま、 x は固定されています。

$$A(x, t) = A(x, 0) + \int_0^t \hat{D}(x, t_1) A(x, t_1) dt_1 \quad (2-2-7)$$

この式の積分の中の $A(x, t)$ に、この式の右辺を代入してやります。この操作を繰り返していくと、次のようになります。

$$\begin{aligned} A(x, t) = & A(x, 0) + \int_0^t \hat{D}(x, t_1) A(x, 0) dt_1 \\ & + \int_0^t \int_0^{t_1} \hat{D}(x, t_1) \hat{D}(x, t_2) A(x, 0) dt_1 dt_2 + \cdots \end{aligned} \quad (2-2-8)$$

書き直すと、こうなります。

$$\begin{aligned} A(x, t) = & \left[1 + \int_0^t \hat{D}(x, t_1) dt_1 \right. \\ & \left. + \int_0^t \int_0^{t_1} \hat{D}(x, t_1) \hat{D}(x, t_2) dt_1 dt_2 + \cdots \right] A(x, 0) \end{aligned} \quad (2-2-9)$$

従って(2-2-6)式の解はこのように書けます。 $M(t)$ に関する方程式(2-2-1)に戻りましょう。

この場合、 $\omega(t)$ は演算子ではなく、関数です。 $M(t)$ は次のようになります。

$$M(t) = [1 + i \int_0^t \omega(t_1) dt_1 + i^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \omega(t_1) \omega(t_2) dt_1 dt_2 + \dots] M(0) \quad (2-2-10)$$

すると、 $M(t)$ の平均はこうなります。

$$\langle M(t) \rangle = [1 + i \int_0^t \langle \omega(t_1) \rangle dt_1 + i^2 \int_0^t \int_0^{t_1} \langle \omega(t_1) \omega(t_2) \rangle dt_1 dt_2 + \dots] M(0) \quad (2-2-11)$$

この式から解ることは、 $\langle M(t) \rangle$ の時間発展を知りたいとしたら、全てのモーメント $\langle \omega(t_1) \omega(t_2) \dots \omega(t_n) \rangle$ が解らなければならないということです。ところで、Gaussの確率変数 x の場合、高次のモーメントに関しては次のような性質が知られています。

$$\langle x_1 x_2 \dots x_n \rangle = \begin{cases} 0 & n: \text{奇数} \\ \Sigma \Pi \langle x_i x_j \rangle & n: \text{偶数} \end{cases} \quad (2-2-12)$$

$$\quad (2-2-13)$$

ここで、 Σ は i と j の全ての組み合わせについてとります。この証明はここでは致しません。 n が奇数の場合には、二つづつの組み合わせを作っていくと必ず一つはみだすものが出てきます。はみだしたものの平均はゼロですから、奇数次のモーメントがゼロだということはすぐに頭に浮かぶと思います。 $n=4$ の場合を具体的に書いてみると、次のようになります。

$$\langle 1 2 3 4 \rangle = \langle 1 2 \rangle \langle 3 4 \rangle + \langle 1 3 \rangle \langle 2 4 \rangle + \langle 1 4 \rangle \langle 2 3 \rangle \quad (2-2-14)$$

高次のモーメントは、系の時間発展に関する情報を全て含んでいる訳ですが、確率変数が Gaussianの場合には、それは二次のモーメントだけで決まってしまうということです。

こうやって高次のモーメントを全て計算すれば、 $\langle M(t) \rangle$ の時間発展が計算できます。しかし、今の例の場合 $\omega(t)$ は演算子ではなくただの関数ですから、 $\langle M(t) \rangle$ はすぐに計算できます。 $M(t)$ は、普通に微分方程式を解けば、

$$M(t) = M(0) \exp \left[+ i \int_0^t \omega(t_1) dt_1 \right] \quad (2-2-15)$$

となり、これの平均は次のようになります。

$$\langle M(t) \rangle = M(0) \langle \exp \left[+ i \int_0^t \omega(t_1) dt_1 \right] \rangle \quad (2-2-16)$$

$\omega(t)$ がGaussianであるとき、その線形結合もGaussianであるという定理があります。だから $\omega(t)$ の積分はGaussの確率変数です。上の式の積分は、 u を1としたときの、 ω の積分に関する特性関数であることに気が付けば、次の式が解ります。

$$\langle M(t) \rangle = M(0) \exp \left[-\frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t \langle \omega(t_1) \omega(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \right] \quad (2-2-17)$$

ここで確認しておきますが、 $\omega(t)$ がGaussianでなければ、こんなことは出来ず、(2-2-11)式に従って計算をしなければいけません。

ところで、(2-2-8)～(2-2-11)式の積分では、時間が次のように順序よく並んでいました。

$$t \geq t_1 \geq t_2 \geq \cdots \geq t_n \geq 0 \quad (2-2-18)$$

つまり、自分だけ他に時間を飛び越してやろうなんていう大それたことは考えない訳です。(2-2-17)式の積分は時間が順序よく並んでいませんが、この式もtime orderにそろえないと、平均をとるときに何をやっているのか解らなくなるときがあります。結果はこうなります。

$$\langle M(t) \rangle = M(0) \exp \left[-\int_0^t \int_0^{t_1} \langle \omega(t_1) \omega(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \right] \quad (2-2-19)$$

重積分の積分範囲を考えた時、対角線上でとってやればtime orderedになることに気が付けば、2倍になることは理解できると思います。

久保の振動子の時間依存性は、 $\omega(t)$ の相関関数を与えてやると出てきます。相関関数といえはすぐに思い付く手は、指数関数的に落ちるようなものを考えることです。

$$\langle \omega(t_1) \omega(t_2) \rangle = \langle \omega(t_2)^2 \rangle e^{-\gamma |t_1 - t_2|} \quad (2-2-20)$$

すると、上の式の積分は一意的に求まります。

$$\int_0^t \int_0^{t_1} e^{-\gamma(t_1 - t_2)} dt_1 dt_2 = \gamma t + e^{-\gamma t} - 1 \quad (2-2-21)$$

$\langle M(t) \rangle$ は次のようになります。

$$\langle M(t) \rangle = \exp \left[-\langle \omega^2 \rangle (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) \right] \quad (2-2-22)$$

これは、次のような性質を持っています。

$$\langle M(t) \rangle \approx \begin{cases} e^{-At^2} & \text{Gaussian} & \gamma t \ll 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (2-2-23)$$

$$\begin{cases} e^{-Bt} & \text{exponential} & \gamma t \gg 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (2-2-24)$$

A、Bは定数です。GaussianのスペクトルはGaussian、exponentialのスペクトルはLorentzianです。すなわち、指数関数的に落ちる相関関数という現象論的なことを考えてやれば、 γ の値

によってスペクトルの挙動に違いがあることが解る訳です。

さて、流体中の車輪モデルにもどります。z に対する方程式は(2-2-5)式で、 $\dot{\phi}$ を ω と置けば久保の振動子になることは既に述べました。 ϕ に関する次のような微分方程式を考えます。

$$I \ddot{\phi} + \zeta_R \dot{\phi} = f(t) \quad (2-2-25)$$

I は慣性モーメント、 ζ_R は回転摩擦係数、 $f(t)$ はランダム・トルクです。流体の中に置かれた剛体に、粒子がごつごつ衝突してランダムなトルクを与えている。剛体は摩擦を受けながら回転している。そんな描像です。剛体が真空中にあるときには、左辺第一項の慣性項と呼ばれる項だけが残ります。 ω について書き直せば、

$$I \dot{\omega} + \zeta_R \omega = f(t) \quad (2-2-26)$$

となり、この式から ω に関する相関関数を求めれば、次のようになります。

$$\langle \omega(t_1) \omega(t_2) \rangle = \frac{k_B T}{I} e^{-\zeta_R t} \quad (2-2-27)$$

k_B は Boltzmann 定数、 T は絶対温度です。この式を導くために、次の仮定をおきました。

$$\langle f(t_1) \omega(t_2) \rangle = 0 \quad (2-2-28)$$

久保の振動子は、 ω を Gaussian として、その相関関数を指数関数的であるとするという現象論的な仮定をおいたものでした。ここでは、抽象的なモデルである久保の振動子に対して、具体的な例をあげました。空間の一点に固定された場合の剛体の回転ブラウン運動に関しましては、線形のオイラーの方程式に heat bath を導入して考察する必要があります。その取り扱い、また常に大変なものです[2]。

2-3 確率微分方程式

ある量 x の時間発展を表わす確率微分方程式 (stochastic differential equation) とは、次のようなものです。

$$\dot{x} = f(x) + w(t) g(x) \quad (2-3-1)$$

ここで、 $w(t)$ が確率変数であるとしします。普通の微分方程式は、 $w(t)$ に対して関数形を与えて x が定まります。確率微分方程式では、そういうものは定まらなくても、平均をとって初めて x のモーメントが一意的な量をとります。逆にいえば、確率微分方程式から $w(t)$ を消去することによって分布関数が求められます。 $w(t)$ はどんな値をとるかは知りませんが、その統計的な性質は勿論あたえてやります。

確率微分方程式の中で、物理的に最も簡単なものがLangevin方程式です。それは一次元ではこうなります。

$$m \ddot{x} + \zeta_T \dot{x} = F(x) + W(t) \quad (2-3-2)$$

m は粒子の質量、 ζ_T は並進の摩擦係数、 $F(x)$ は外部の力、 $W(t)$ はランダム力です。この式は、たくさんの粒子の中に置かれた一つの粒子に着目した運動方程式です。だから、Newton的には、力は全ての粒子から受ける力を足し合わせなければなりませんが、Langevinでは力を平均場で塗り潰して個性をなくしてやります。（足し算をきっちりやっても仕方がないということは、1モルが 6×10^{23} という非常に莫大な数であることを思い浮かべれば解ります。世界中の人が食事と睡眠とを忘れ、1秒に1個ずつ数えても、1モルの水分子を数えるのは不可能だという結論に私は達しましたが、どうでしょう。） $F(x)$ は遠距離の粒子の相互作用あるいは外場による力です。近距離では、周りの粒子がポコポコあたりますから、この効果をランダム力 $W(t)$ とします。

普通は、Langevinの方程式は次のように書きます。

$$\ddot{x} + \beta \dot{x} = f(x) + w(t) \quad (2-3-3)$$

Newtonの方程式は因果的・可逆的です。ある時間における位置と速度が解れば、何年先でも何年後でも粒子の位置と速度が解ります。しかし、Langevin方程式には時間の一階微分の項がありますから、時間がたつと情報をheat bathに与えていきます。つまり $\beta \dot{x}$ の項が不可逆性を表わします。この摩擦を表わす項が加えられているという意味で、Langevin方程式はNewtonの方程式の拡張であるということが出来ます。

ところで、確率微分方程式の一般形は一階の微分方程式ですが、Langevin方程式は二階の微分方程式です。そこに抵抗を感じるかもしれませんが、その場合には次のような連立方程式であると思えばいい訳です。

$$\begin{cases} \dot{v} = -\beta v + f(x) + w(t) \end{cases} \quad (2-3-4)$$

$$\dot{x} = v \quad (2-3-5)$$

ブラウン運動の基本をなしているのは、このLangevinの微分方程式です。

2-4 自由なブラウン運動

Langevin方程式(2-3-3)で、場からの力 $f(x)$ を抜いたものが自由なブラウン運動(free Brownian motion)です。

$$\dot{v} = -\beta v + w(t) \quad (2-4-1)$$

実は、これの料理は簡単です。この式は、形式的に解くと次のようになります。

$$v(t) = v_0 e^{-\beta t} + e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta t'} w(t') dt' \quad (2-4-2)$$

β ($\beta > 0$) がありますから、時間がたてば初期条件 v_0 を忘れていきます。

いま、 $w(t)$ は Gaussian で、次のような性質があるとします。

$$\langle w(t) \rangle = 0 \quad (2-4-3)$$

$$\langle w(t_1) w(t_2) \rangle = 2\varepsilon \delta(t_1 - t_2) \quad (2-4-4)$$

前述の通り、 $w(t)$ の相関関数自体は有界な意味を持たないけれども、積分して初めて意味を持ちます。このように δ 関数の相関関数を持つようなものを、白色ノイズ (white noise) といいます。 $w(t)$ は自分自身とだけ相関があるという訳ですから、理想的にランダムです。この相関関数の Fourier 変換 (スペクトル) をとると、次のようになります。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle w(t_1) w(t_2) \rangle e^{-i\omega t} dt = 2\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) e^{-i\omega t} dt = 2\varepsilon \quad (2-4-5)$$

このように、スペクトルが振動数に依存しない (そんなスペクトルがないことは百も承知ですけど) ので、白色ノイズといいます。逆にいえば、有色ノイズというのは、そのスペクトルが振動数に依存するようなものです。

さて、いま我々の欲しいものは確率密度 $W(v, t)$ です。これが解れば全てが解ります。それを求めるためには、大きく分けて二つの方法があります。一つは直接法 (direct method) もう一つは Fokker-Planck の方程式に基づく方法です。二つの方法は勿論、同じ解を与える筈です。でなければ我々は何をやっているのか解りません。一つの問題について二つの答えがあるというのは、真面目な科学者の考えることではありません。ここでは、直接法でやってみましょう。直接法というのは、確率微分方程式を形式的に積分して、統計的な性質から確率変数を消去し、確率密度を求めるという方法です。

(2-4-2) 式を書き換えます。

$$v(t) - v_0 e^{-\beta t} = e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta t'} w(t') dt' \quad (2-4-6)$$

$w(t)$ は Gaussian ですから、上の式の二次モーメントが解れば (2-1-4) 式を用いて確率密度を得ることができます。

$v(t)$ の平均は、次のようになります。

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\beta t} \quad (2-4-7)$$

$v(t) - \langle v(t) \rangle$ の二次モーメントは、

$$\begin{aligned} \langle (v(t) - v_0 e^{-\beta t})^2 \rangle &= \frac{e^{-2\beta t}}{2} \int_0^t \int_0^{t_1} e^{\beta(t_1+t_2)} \langle w(t_1)w(t_2) \rangle dt_1 dt_2 \quad (2-4-8) \end{aligned}$$

すなわち、次のようになります。

$$\langle (v(t) - v_0 e^{-\beta t})^2 \rangle = \frac{\varepsilon}{\beta} (1 - e^{-2\beta t}) \quad (2-4-9)$$

この系は、時間ゼロで分散がゼロ、時間無限大では分散が頭打ちになるような系です。図2-4-1にそれを示しました。あとは、いま求めた平均と分散とを(2-1-5)式に入ればいい訳です。このような方法で、Fokker-Planckの方程式を解くことなしに分布関数を求めることが出来ました。

(2-4-1)式には、自由なブラウン運動という意味の他に、もう一つ重要な意味があります。Langevinの方程式(2-4-3)において、時々、 \ddot{x} の項(慣性項 inertial term)を無視することがあります。流体の粘性が非常に大きいために、粒子の運動エネルギーを流体が殆ど吸ってしまうような状態です。すなわち β が大きいために次の条件が成立します。

$$\ddot{x} \ll \beta \dot{x} \quad (2-4-10)$$

さらに、次の単振動の場合を考えます。

$$f(x) = -kx \quad (2-4-11)$$

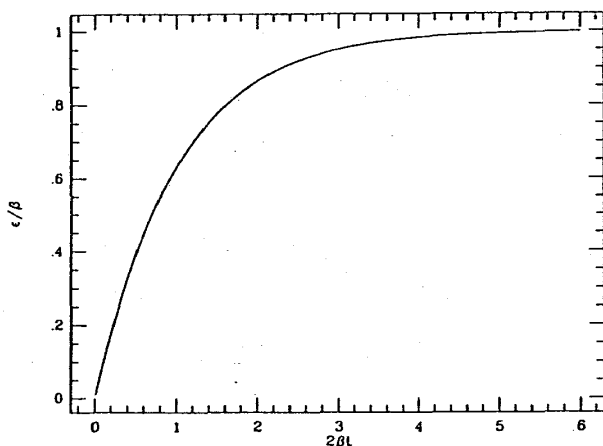


図2-4-1 自由なブラウン運動。速度の分散の時間変化。(2-4-9)式。

すると、 x の運動方程式は、

$$\beta \dot{x} = -kx + w(t) \quad (2-4-12)$$

となります。これは、形式的には(2-4-1)式と同じです。但し、ここでは速度はほとんど一様であるとして、位置だけについて方程式をたてています。

さらに、(2-4-12)式で $k = 0$ の場合(Einsteinの場合)を考えましょう。

$$\dot{x} = w(t) \quad (2-4-13)$$

ランダム力だけで粒子の速度が決まる訳

で、この方程式は速度に関する過渡的な情報は含みません。慣性項を無視している訳ですから、速度は定常状態に達しているとします。この式は、(2-4-1)式でいえば $\beta = 0$ の場合です。よって、(2-4-9)式で β をゼロとおけば、 x の分散について有名なEinsteinの関係が得られます。

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = 2 \varepsilon t \quad (2-4-14)$$

この場合は、系の構造を作っている k がゼロですから、分散が時間に比例して、無限に発散していきます。

ところで、(2-4-9)式で時間が無限大の極限を考えます。その時、系は定常状態に達しています。

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\varepsilon}{\beta} \quad (2-4-15)$$

これに統計熱力学を強引に突っ込むと、次のようになります。

$$\frac{\varepsilon}{\beta} = \frac{k_B T}{m} \quad (2-4-16)$$

ここで、エネルギー等分配の法則を用いました。

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2-4-17)$$

(2-4-16)式を書き直すとこうなります。

$$\beta = \varepsilon \frac{m}{k_B T} \quad (2-4-18)$$

β と ε は独立ではなく本質的には同じものです。何故そんなことがいえるかといえば、等分配の法則をはめてやったからです。 ε は $w(t)$ から来ていて、これは揺動項です。 β はエネルギーの散逸の項です。だからこれが、いちばん簡単な意味で揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) です。抵抗は非常にマクロ的な量に見えますが、実は何万回・何十万回という衝突が重なって生じたものだということです。

(2-4-1)式にもどりましょう。ここでやって来たことは、直接法で分布関数を求めるということです。系は簡単な自由なブラウン運動をする系でした。ここでは、速度について考えて来ましたが、位置については何もいっていません。(2-4-1)式のモデルで、位置について考えてみましょう。同じ直接法で求めます。

速度は次のようなものです。

$$v(t) = \frac{dx}{dt} \quad (2-4-19)$$

これを一回積分すれば位置が求まります。

$$x(t) - x_0 = \frac{v_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) + \int_0^t e^{-\beta t_1} \left[\int_0^{t_1} e^{\beta t_2} w(t_2) dt_2 \right] dt_1 \quad (2-4-20)$$

この積分は、部分積分を使えば一重積分に帰属できます。この式を二乗して以前と同様に位置に関する二次モーメントを求めれば、そこから分布関数が得られます。これで、自由なブラウン粒子についての統計的な情報が全て解りました。同じ情報が、Fokker-Planckの方程式を解くことによって求まります。

2-5 Fokker-Planck方程式

今まで直接法で分布関数を求めてきましたが、もう一つの方法、Fokker-Planckの方程式についてお話ししましょう。普通の方法は、Chapman-Kolmogoroffの方程式というものから始まります。Markoff過程の仮定というものがあります。 $t \geq t'$ として、 t' から t の間におきる変化を考えようとすれば、 t' での情報だけを知っていればよいという仮定です。つまり、記憶がない訳です。来年のことが知りたいときには、今年の情報だけをインプットしてやればよい。去年やその前の情報はいりません。直前の分布だけで系の時間発展が決まるというのがMarkoff過程です。すると、定常状態で、時刻 t' から t のあいだに粒子が x_2 から x_1 に動く確率 $P(x_1, x_2; t-t')$ は、次のように書けます。

$$P(x_1, x_2; t-t') = \int P(x_1, x'; t) P(x', x_2; t') dx' \quad (2-5-1)$$

ここでは、この式は使わずに、確率微分方程式(2-3-1)に対するFokker-Planck方程式を導きます。この方が直感的に解りやすいと思います。非常に短い時間 δt の間の確率密度 $P(x, t)$ の発展を考えます。 δt たったときの x における確率密度 $P(x, t+\delta t)$ は、時刻 t のときの x' における密度とつながっていないといけません。

$$P(x', t) dx' = P(x, t+\delta t) dx \quad (2-5-2)$$

この関係は、 x の時間発展は座標変換 $x' \rightarrow x$ によるものであり、座標変換により確率は保存されるべきだと考え導かれました。ここで x' を書き下すと次のようになります。

$$P(x - \dot{x} \delta t, t) d(x - \dot{x} \delta t) = P(x, t+\delta t) dx \quad (2-5-3)$$

この方程式は連続の方程式になっています。それを示しましょう。この式をTaylor展開します。

$$\begin{aligned} & [P(x, t) + \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \delta t + O(\delta t^2)] dx \\ &= [P(x, t) - \dot{x} \delta t \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + O(\delta t^2)] d(x - \dot{x} \delta t) \end{aligned} \quad (2-5-4)$$

δt^2 以上の項は無視します。両辺を dx で割ります。本当はJacobianをとるんですけど、結果は同じです。

$$P(x, t) + \frac{\partial P}{\partial t} \delta t = P(x, t) - \dot{x} \delta t \frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\partial}{\partial x} \dot{x} \right) \delta t P(x, t) \quad (2-5-5)$$

書き直せば、おなじみの連続の方程式が出て来ます。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \dot{x} P(x, t) \quad (2-5-6)$$

これは、確率の保存の式(2-5-3)より導かれたことになります。

久保先生の本では、(2-5-3)式で $d\dot{x}\delta t$ を落としています[3]。すると(2-5-6)式で \dot{x} が x の微分の中に入っている必然性がなくなります。したがって答えが二つあることになって、困ります。上のように考えれば、 \dot{x} が微分の中に入る必然性があることが解ります。

さて、(2-5-6)式に確率微分方程式(2-3-1)を代入します。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} f(x) P(x, t) - w(t) \frac{\partial}{\partial x} g(x) P(x, t) \quad (2-5-7)$$

次に $w(t)$ を消去します。そのために、 $w(t)$ の二つの性質(2-4-3)~(2-4-4)式を用います。ここでは白色ノイズを仮定しますが、ほかのノイズを使ってもかまいません。そこで、この式を一般に

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \hat{D}_0 P + w(t) \hat{D}_1 P \quad (2-5-8)$$

と書きます。ここで、 $\hat{D}_0(x)$ 、 $\hat{D}_1(x)$ はともに演算子です。(2-5-8)式は

$$Q(t) = e^{-\hat{D}_0 t} P \quad (2-5-9)$$

とすると、

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = w(t) e^{-\hat{D}_0 t} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t} \quad (2-5-10)$$

となります。ここで、演算子

$$e^{\hat{D}_0 t} = 1 + \frac{t}{1!} \hat{D}_0 + \frac{t^2}{2!} \hat{D}_0^2 + \dots \quad (2-5-11)$$

と定義します。(2-5-10)式は(2-2-6)式と等価ですから、

$$\begin{aligned} Q(t) = & \left[1 + \int_0^t e^{-\hat{D}_0 t_1} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_1} w(t_1) dt_1 \right. \\ & + \int_0^t \int_0^{t_1} e^{-\hat{D}_0 t_1} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0(t_1-t_2)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_2} w(t_1) w(t_2) dt_1 dt_2 \\ & \left. + \dots \right] Q(0) \end{aligned} \quad (2-5-12)$$

です。これに(2-5-9)式を代入すれば、

$$\begin{aligned} Q(t) = & \left[e^{\hat{D}_0 t} + \int_0^t e^{\hat{D}_0(t-t_1)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_1} w(t_1) dt_1 \right. \\ & + \int_0^t \int_0^{t_1} e^{\hat{D}_0(t-t_1)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0(t_1-t_2)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_2} w(t_1) w(t_2) dt_1 dt_2 \\ & \left. + \dots \right] P(x, 0) \end{aligned} \quad (2-5-13)$$

ここで $w(t)$ について(2-4-3)～(2-4-4)式を使い平均を取ります。

$$\rho(x, t) = \langle P(x, t) \rangle$$

$$\begin{aligned} = & \left[e^{\hat{D}_0 t} \right. \\ & + 2\varepsilon \int_0^t \int_0^{t_1} e^{\hat{D}_0(t-t_1)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0(t_1-t_2)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_2} \delta(t_1-t_2) dt_1 dt_2 \\ & \left. + \dots \right] \rho(x, 0) \end{aligned} \quad (2-5-14)$$

この段階で、時間に関するラプラス変換を取りますと

$$\begin{aligned} \hat{L}[\rho(x, t)] &= \tilde{\rho}(x, s) = \int_0^\infty \rho(x, t) e^{-st} dt \\ &= \left[(s - \hat{D}_0)^{-1} + \varepsilon (s - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1^2 (s - \hat{D}_0)^{-1} + \dots \right] \rho(x, 0) \\ &= \left[1 - \varepsilon (s - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1^2 \right]^{-1} (s - \hat{D}_0)^{-1} \rho(x, 0) \end{aligned} \quad (2-5-15)$$

となります。ここで、

$$\hat{L}[e^{\hat{D}_0 t}] = (s - \hat{D}_0)^{-1} \quad (2-5-16)$$

であることと

$$\hat{L}[e^{\hat{D}_0 t} \delta(t)] = \frac{1}{2} \quad (2-5-17)$$

である性質を使いました。(2-5-15)式は従って

$$[s - \hat{D}_0 - \varepsilon \hat{D}_1^2] \tilde{\rho}(x, s) = \rho(x, 0) \quad (2-5-18)$$

ということになります。

$$L\left[\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t}\right] = s \tilde{\rho}(x, s) - \rho(x, 0) \quad (2-5-19)$$

を思い起こせば

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \hat{D}_0 \rho(x, t) + \varepsilon \hat{D}_1^2 \rho(x, t) \quad (2-5-20)$$

となることが解ります。即ち(2-5-8)式から $w(t)$ を消去することにより(2-5-20)式が得られた訳です。以上の導出に於て、例えば $O(t^2)$ 以上の項を無視するとかという近似をいっさい使用しなかったことに注目して下さい。またこの手法は二値ノイズに対するFokker-Planck方程式を導出する際にも有効になってきます。

(2-5-7)式に於て

$$\hat{D}_0 = - \frac{\partial}{\partial x} f(x) \quad (2-5-21)$$

$$\hat{D}_1 = - \frac{\partial}{\partial x} g(x) \quad (2-5-22)$$

ですから、確率微分方程式(2-3-1)に関しては

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} f(x) \rho(x, t) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} g(x) \frac{\partial}{\partial x} g(x) \rho(x, t) \quad (2-5-23)$$

というFokker-Planckの方程式が導かれます。

一方、Langevin方程式(2-3-4)～(2-3-5)に対するFokker-Planck方程式は次のようにして求めることが出来ます。(2-5-7)式に対応する式は

$$\frac{\partial P(x, v, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} v P(x, v, t) - \frac{\partial}{\partial v} [-\beta v + f(x)] P(x, v, t) - w(t) \frac{\partial}{\partial v} P(x, v, t) \quad (2-5-24)$$

になり、

$$\hat{D}_0(x, v) = -v \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial v} [-\beta v + f(x)] \quad (2-5-25)$$

$$\hat{D}_1(v) = - \frac{\partial}{\partial v} \quad (2-5-26)$$

となりますから

$$\frac{\partial \rho(x, v, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial \rho}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial v} [-\beta v + f(x)] \rho + \varepsilon \frac{\partial^2 \rho}{\partial v^2} \quad (2-5-27)$$

となる訳です。これがいわゆるFokker-Planck-Kramersの式です。(2-5-23)式と(2-5-27)式の二例から推察できるように、(2-5-8)式が(2-5-20)式になることは非常に一般性を保っている訳です。

確率微分方程式

$$\dot{x} = f(x) + w(t) \quad (2-5-28)$$

の場合は $g(x) = 1$ ですから、(2-5-23)式より、次のようになります。

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t) - \frac{\partial}{\partial x} f(x) P(x, t) \quad (2-5-29)$$

この式を、Smoluchowskiの方程式ということもあります。Langevin方程式の中で慣性項を無視したものに対応しています。右辺第一項が拡散の項、第二項が場からくる項で、 $f(x)$ がゼロの場合がEinsteinの場合です。

(2-5-29)式は、普通の拡散方程式に書き直すことができます。

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V(x)}{\partial x} P(x, t) \right] \quad (2-5-30)$$

但し、揺動散逸定理(2-4-18)式と次の二つの関係とを使いました。

$$f(x) = - \frac{1}{m} \frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad (2-5-31)$$

$$D = \frac{k_B T}{m \beta} = \frac{k_B T}{\zeta \tau} \quad (2-5-32)$$

確率微分方程式は、 $g(x)$ の形によって二つの種類に分類されます。 $g(x)$ が定数でないとき乗法的 (multiplicative)、 $g(x)$ が定数のときには加法的 (additive) といいます。乗法的な確率微分方程式に対するFokker-Planckの方程式には二つの解釈があります。ここで述べたのは、Stratonovichの解釈です。もう一つの解釈は、連続の方程式(2-5-6)で \dot{x} を x 微分の前に出したもので、伊藤の解釈といいます。この二つは数学が少々違います。ここではそういった深みには入らないことにします。化学や物理の人は、普通Stratnovichのほうを用います。加法的な確率微分方程式に対しては、こんな問題はありせん。

さて、Smoluchowski方程式を解くときの条件について考えていきましょう。この方程式を料理するとき、普通もちいる初期条件は次のようなものです。

$$P(x, 0) = \delta(x - x_0) \quad t = 0 \quad \text{のとき} \quad (2-5-33)$$

この条件を使えば、条件付き確率密度 $P(x | x_0, t)$ (conditional probability density) を求めることが出来ます。 $t = 0$ で x_0 にあった粒子が時刻 t で x にいる確率です。条件付き確率が解れば、 $t = 0$ で分布していた粒子に対しての時刻 t での分布を知ることが出来ます。

境界条件には三つに種類があります。自然な境界条件、吸収型境界条件、反射型境界条件です。

自然な境界条件 (natural boundary condition) は次のようなものです。

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} P(x, t) = 0 \quad \text{あるいは} \quad \lim_{|x| \rightarrow \infty} j(x, t) = 0 \quad (2-5-34)$$

$j(x, t)$ は流束 (flux) で次のように与えられます。

$$j(x, t) = -D \frac{\partial P}{\partial x} - \frac{D}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial x} P(x, t) \quad (2-5-35)$$

この場合、確率密度に対する条件を使っても、fluxに対する条件を使っても結果は同じです。

自然な境界条件で系が平衡状態にあるときには、拡散方程式 (2-5-30) の解は次の Maxwell-Boltzmann分布で与えられます。

$$P_{eq}(x) = C \exp \left[- \frac{V(x)}{k_B T} \right] \quad (2-5-36)$$

C は規格化定数です。

吸収型 (absorbing) 境界条件は、次のようなものです。

$$P(x_a, t) = 0 \quad x = x_a \quad \text{のとき} \quad (2-5-37)$$

x_a は吸収壁の位置です。この条件は、どこかに吸収壁があつて、粒子がそこにさわったらもう運動はしないでそこにとどまっているという条件です。

反射型 (reflecting) 境界条件は、次の式で与えられます。

$$j(x_r, t) = 0 \quad x = x_r \text{ のとき} \quad (2-5-38)$$

x_r は反射壁の位置で、粒子がそこにぶつかったら必ずもどって行って、また拡散していくという条件です。

ところで、こういったFokker-Planck方程式の解法には様々な方法があります。直接法・積分変換法(FourierやLaplace)・固有関数展開法などです。こういった経路をへないでLangevin方程式を解くときには、境界条件を入れるのが非常に困難です。 $f(x)$ がゼロの場合と線形の場合とは、厳密な解が知られていますけれども、 $f(x)$ が非線形の場合には、非常にラッキーな場合以外は厳密な解を求めることは出来ません。だからそんな場合は、Fokker-Planckの方程式から攻めていった方が簡単な場合があります。

2-6 化学反応速度論

今までブラウン運動の話をして来ましたが、今度は化学反応の速度定数 k が、どうして次の式のようにバリアの高さ V_0 に依存するのかを示してみましょう。反応速度定数は、普通つぎのような形に表わされます。

$$k = A e^{-V_0/k_B T} \quad (2-6-1)$$

A は、粘度等マクロ的な性質によって決まる定数です。ここでは、Eyring流の量子力学を使っ

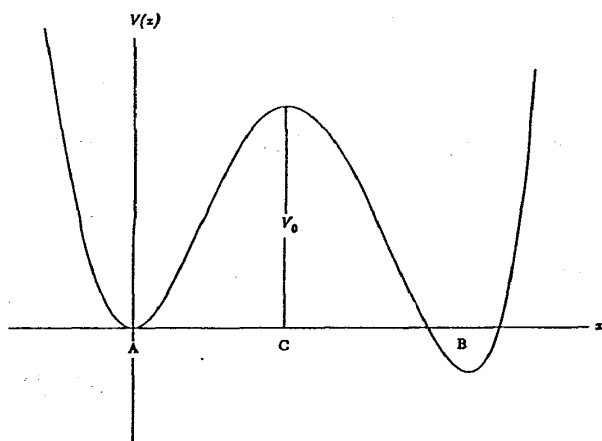


図2-6-1 化学反応のポテンシャル曲線

た説明ではなく、Kramersが Smoluchowski の方程式に立脚してブラウン運動から上の形の式をもとめた方法[4]と、慣性項を導入し k を求めたときの Kramersの取り扱いの間違いを指摘し、それを改善するのにはどうすれば良いかを説明し、私流の k に対する表現を導き出します。

図2-6-1 のようなポテンシャルのもとでの粒子の運動を考えます。反応物側のポテンシャルの谷をA、生成物側の谷をB、山をC

とします。始めはAに粒子があります。それがブラウン運動で拡散していつて山を超えます。山の高さが V_0 です。ブラウン運動がなければ、初期条件で粒子のエネルギーが決まってしまうていて、そのエネルギーが山の高さよりも小さければ、粒子はいつまでたっても山を超えることは出来ません。ブラウン運動の場合、周りの粒子の衝突によって山を超えるだけのエネルギーを得ることが可能です。いま、その確率を計算してやれば反応速度定数が解るんじゃないかという訳です。

まず、次のような仮定をおきます。

$$\frac{V_0}{k_B T} \gg 1 \quad (2-6-2)$$

つまり、熱運動によるエネルギーに比べて、バリアの高さは非常に大きいとします。実際に粒子が動いているのはAの周りだけで、バリアを超えていく粒子は非常に少ないという描像です。だから、運動はAの周りでほとんど定常的になっていると考えます。そして、何万回・何十万回衝突がおきて初めてバリアを超えていきます。

(2-5-35)式より、fluxは次のように書けます。

$$j(x, t) = -D \left[e^{-v(x)} \frac{\partial}{\partial x} e^{v(x)} P(x, t) \right] \quad (2-6-3)$$

ここで $v(x)$ は次のような量です。

$$v(x) \equiv \frac{V(x)}{k_B T} \quad (2-6-4)$$

定常状態を考えます。その場合確率密度は時間変化しません。これは、連続の方程式で考えると次のようになります。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0 \quad (2-6-5)$$

つまりfluxが位置に依存しない定数だということです。勿論ここで t は無限大です。すると、(2-6-3)式は積分が出来ます。

$$\begin{aligned} j \int_A^B e^{v(x)} dx &= -D \int_A^B \frac{\partial}{\partial x} e^{v(x)} P(x, t) dx \\ &= -D e^{v(x)} P(x, t) \Big|_B^A \end{aligned} \quad (2-6-6)$$

書き直せば、このようになります。

$$j = \frac{D e^{v(x)} P(x, t) \Big|_B^A}{\int_A^B e^{v(x)} dx} \quad (2-6-7)$$

分母の積分を考えてみると、Cの近傍の寄与がいちばん大きくなります。そこで、ポテンシャルを次のように展開してやります。

$$V(x) = V_0 - \frac{1}{2} m \omega_c^2 (x - x_c)^2 + \dots \quad (2-6-8)$$

すると(2-6-7)式の方分子の積分はこうなります。

$$\begin{aligned} \int_A^B e^{v(x)} dx &= e^{+V_0/k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m \omega_c^2}{2 k_B T} (x - x_c)^2 \right] dx \\ &= e^{V_0/k_B T} \left[\frac{2 \pi k_B T}{m \omega_c^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2-6-9)$$

積分範囲はルーズにとりました。これは全体の値にはあまり影響はありません。

次に(2-6-7)式の方分子の方を考えます。Bの近傍にはほとんど粒子がありませんから、 $P(x_B)$ はほとんどゼロです。Aの位置ではポテンシャルはゼロですから $v(x)$ はゼロです。すると(2-6-7)式の方分子は次のようになります。

$$D e^{v(x)} P(x, t) \Big|_B^A \simeq D P(0) \quad (2-6-10)$$

fluxは、こうなります。

$$j = e^{-V_0/k_B T} \left[\frac{m \omega_c^2}{2 \pi k_B T} \right]^{1/2} D P(0) \quad (2-6-11)$$

次にAにおける粒子の数の密度 ν を考えてみましょう。粒子はAの近傍で、 $x=0$ で確率密度の極大を持ち、Maxwell-Boltzmann分布をしていますから、次のようになります。

$$\begin{aligned} \nu &= P(0) \int e^{-v(x)} dx \\ &\simeq P(0) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m \omega_A^2 x^2}{2 k_B T} \right] dx \\ &= P(0) \left[\frac{2 \pi k_B T}{m \omega_A^2} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (2-6-12)$$

ここでAの周りでのポテンシャルを次のように展開しました。

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega_A^2 x^2 + \dots \quad (2-6-13)$$

化学反応速度定数 k は、次のように与えられます。

$$k = \frac{j}{\nu} \quad (2-6-14)$$

従って、(2-6-11)～(2-6-12)式より、次のようになります。

$$k = \frac{m}{2 \pi k_B T} \omega_A \omega_C D e^{-V_0/k_B T} \quad (2-6-15)$$

このように、Smoluchowskiの方程式から定常状態の仮定を使って、化学反応速度定数をもとめることが出来ました。ところで、Smoluchowskiの方程式では慣性項を無視していますから、上の式は粘度が非常に高いところで成り立つ式になっています。今度は、任意の大きさの摩擦について、同様の問題を考えてみましょう。この場合は、Fokker-Planck-Kramersの式(2-5-27)が出発点になります。時間を長くすれば、この方程式はSmoluchowskiの方程式になります。従って、Smoluchowskiの方程式の中に入っている情報は、全てこの方程式に入っています。ここでは、速度の分布も考えてバリアを拡散して超えていく粒子の確率を計算し、反応速度を理解しようとする訳です。

講義では従来のKramersの考察を紹介したのですが、このノートをまとめている際にKramersの取り扱いには数学的な間違いがあり、 k に関する彼の結果は正しくないことが解りました(付録をご覧ください)。そこでどうすればこの困難が解決できるかを以下に記します。

(2-5-27)式から(2-6-3)式と類似の式を導いて、上記の取り扱いと同等の考察を行いましょ。う。(2-5-27)式は変数として x と t 以外に速度 v を含みます。Smoluchowskiの式(拡散方程式)は x と t だけの関数ですので、(2-6-18)式と速度(運動量)分布を考慮して、等価ないわば拡張した拡散方程式を導かなければいけません。この観点の取扱いは以前に行われました[5]。SackはSmoluchowskiの式を一般化しようとして、電信方程式を得ました。ここでは、Sackの方法によってFokker-Planck-Kramersの式と厳密に等価な式を求めます。(2-5-27)式の速度に関するFourier変換(速度に関する特性関数)

$$\Phi(x, u, t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x, v, t) e^{-iuv} dv \quad (2-6-16)$$

を導入することにより(2-5-27)式は

$$\frac{\partial \Phi(x, u, t)}{\partial t} + i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial u} + i u f(x) \Phi = -\varepsilon u^2 \Phi - \beta u \frac{\partial \Phi}{\partial u} \quad (2-6-17)$$

になります。更に、

$$\Phi(x, u, t) = \Psi(x, u, t) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{2\beta} u^2\right) \quad (2-6-18)$$

を導入すれば(2-6-17)式は

$$\frac{\partial \Psi(x, u, t)}{\partial t} + i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial u} - \frac{\varepsilon}{\beta} u \Psi \right) + i u f(x) \Psi = -\beta u \frac{\partial \Psi}{\partial u} \quad (2-6-19)$$

であり、

$$\Psi(x, u, t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x, t) (i u)^n \quad (2-6-20)$$

のように展開すれば、

$$\frac{\partial a_0(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} a_1(x, t) \quad (2-6-21)$$

$$\frac{\partial a_1}{\partial t} + \beta a_1 - 2 \frac{\partial a_2}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\beta} \frac{\partial a_0}{\partial x} + f(x) a_0 = 0 \quad (2-6-22)$$

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} - (n+1) \frac{\partial a_{n+1}}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{\beta} \frac{\partial a_{n-1}}{\partial x} + f(x) a_{n-1} = -\beta n a_n \quad (2-6-23)$$

(n = 2, 3, 4, \dots)

のような漸化式を得ます。(2-6-16)、(2-6-18)及び(2-6-20)式より

$$\exp\left(\frac{\varepsilon}{2\beta} u^2\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i u)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} (-v)^n P(x, v, t) dv = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x, t) (i u)^n \quad (2-6-24)$$

ですから、

$$a_0(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(x, v, t) dv \quad (2-6-25)$$

$$J(x, t) = -a_1(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} v P(x, v, t) dv \quad (2-6-26)$$

ということになります。Jはfluxですから、(2-6-21)式は連続の式に他なりません。我々が探している拡張されたSmoluchowski方程式とは、(2-6-21)～(2-6-23)式の漸化式より $a_0(x, t)$ に関する方程式を見つけだせば良いことになる訳です。また、上記の漸化式は次のように組み立てることもできます。

$$a_0(x, t) = \hat{y}_0^{-1} \text{const.} \quad (2-6-27)$$

$$a_1(x, t) = \hat{y}_1^{-1} a_0(x, t) \quad (2-6-28)$$

$$a_2(x, t) = \hat{y}_2^{-1} a_1(x, t) \quad (2-6-29)$$

• • •

ここで、 \hat{y}_0^{-1} 、 \hat{y}_1^{-1} 、 \hat{y}_2^{-1} は演算子で、次のように定義します。

$$\hat{y}_0^{-1} = \left[\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \hat{y}_1^{-1} \right]^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \quad (2-6-30)$$

$$\hat{y}_1^{-1} = \left[\frac{\partial}{\partial t} + \beta - 2 \frac{\partial}{\partial x} \hat{y}_2^{-1} \right]^{-1} \left[\frac{\varepsilon}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} - f(x) \right] \quad (2-6-31)$$

$$\hat{y}_2^{-1} = \left[\frac{\partial}{\partial t} + 2\beta - 3 \frac{\partial}{\partial x} \hat{y}_3^{-1} \right]^{-1} \left[\frac{\varepsilon}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} - f(x) \right] \quad (2-6-32)$$

• • •

つまり、空間に関する確率密度 $a_0(x, t)$ 及び J を表す演算子 \hat{y}_0^{-1} 、 \hat{y}_1^{-1} は、無限連分数に類似した無限連分演算子になる訳です。(2-3-4)~(2-3-5)式のLangevinの方程式と等価なものとして(2-5-27)式のFokker-Planck-Kramersの式が得られ、更にこれと等価な拡張されたSmoluchowskiの式が無限連分演算子で与えられることを示した訳です。事実、 \hat{y}_1^{-1} に於て

$$\frac{\partial}{\partial t} + \beta - 2 \frac{\partial}{\partial x} \hat{y}_2^{-1} \doteq 1 \quad (2-6-33)$$

でtruncateすれば、Smoluchowskiの式(2-5-20)になりますし、少し近似の程度を上げて、

$$\frac{\partial}{\partial t} + \beta - 2 \frac{\partial}{\partial x} \hat{y}_2^{-1} \doteq \frac{\partial}{\partial t} + \beta \quad (2-6-34)$$

としますと、次のSackによって得られたSmoluchowskiの式

$$\frac{\partial^2 a_0}{\partial t^2} + \beta \frac{\partial a_0}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\varepsilon}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} - f(x) \right] a_0 \quad (2-6-35)$$

になります。またもう一つ重要な見方として

$$D^*(x, t) = \frac{\varepsilon}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial t} + \beta - 2 \frac{\partial}{\partial x} \hat{y}_2^{-1} \right]^{-1} \quad (2-6-36)$$

は拡張された拡散係数であり、これは外力 $f(x)$ に依存するということです。これは、通常のLangevinの式(2-3-4)~(2-3-5)式(記憶関数がなく、粘性抵抗は β という定数であるとして導

入しただけで一揺動散逸定理を変更することなく(2-4-18)式の形に保ったままでも)より出発して速度(運動量)考慮すれば、時間および空間に依存し、メモリー的な挙動をする拡散係数が導入できることを意味します。

では議論を本論へ戻し、反応速度係数を今の速度分布を考慮した定式化より考察してみましょう。(2-6-3)式の $j(x, t)$ は $J(x, t)$ に対応する訳です。前と同じ理由から議論を定常状態に限定するならば、 $\partial/\partial t$ はゼロになります。従って、(2-6-21)式より、以前と同様 J は x に依存せず一定ということになります。この性質を使うと、(2-6-22)～(2-6-23)式より、計算は省略しますが(2-6-7)式に対応する式は

$$J = \frac{D e^{v(x)} a_o(x) \Big|_B^A}{\int_A^B e^{v(x)} \left[1 + \frac{1}{\beta^2} \frac{df(x)}{dx} - \frac{1}{2\beta^4} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{1}{2\beta^4} \frac{1}{\beta} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} + \dots \right] dx} \quad (2-6-37)$$

のようになります。ここで、

$$f(x) = -\frac{1}{m} \frac{dV(x)}{dx} = -k_B T \frac{dv(x)}{dx} \quad (2-6-38)$$

です。 β が大きい時は(2-6-37)式の分母の括弧の中は確かに1になりますが、小さいときはポテンシャルに強く依存することが解ります。以前と同様に、(3-6-37)式の分母はC付近のポテンシャルによって決まる訳です。そこで、(2-6-8)式より

$$\frac{df(x)}{dx} = \omega_c^2 \quad (2-6-39)$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{d^3 f(x)}{dx^3} = 0 \quad (2-6-40)$$

ですから、

$$J = e^{-V_o/k_B T} \left(\frac{m \omega_c^2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{D}{1 + \frac{\omega_c^2}{\beta^2}} a_o(0) \quad (2-6-41)$$

[cf. (2-6-11)]になります。 ν の計算に際しては、(2-6-12)式と同様にして、

$$\nu = a_o(0) \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega_A^2 x^2}{2k_B T}\right) dx$$

$$= a_0 \left(\frac{2 \pi k_B T}{m \omega_A^2} \right)^{1/2} \quad (2-6-42)$$

と考えると

$$k = \frac{\omega_A \omega_C}{2 \pi \beta} \frac{1}{1 + \frac{\omega_C^2}{\beta^2}} e^{-V_0/k_B T} \quad (2-6-43)$$

になります。これが我々の結果で、Kramers の速度分布を考慮したときの式（付録参照）と(2-6-43)式とは当然違います。 β が大きいと(2-6-15)式に一致しますが、 β が小さいときには

$$k = \frac{\omega_A \beta}{2 \pi \omega_C} e^{-V_0/k_B T} \quad (2-6-44)$$

となり、同じ極限でのKramersの結果

$$k = \frac{\omega_A}{2 \pi} e^{-V_0/k_B T} \quad (2-6-45)$$

とはかなり違います。 β が極限的にゼロの場合を考えましょう。我々の結果(2-6-44)式はこの極限で k がゼロになりますが、(2-6-45)式は β に依らずに最初のポテンシャルミニマと途中のバリヤの高さだけに依存することを意味します。 β がゼロの極限では、ブラウン運動はなく真空中に近い状態で $V(x)$ の場の影響を受けながら粒子は運動しなければいけません。条件により最初はAの付近に束縛されている訳ですから、粒子の運動は因果的でlimit cycle的でなければいけません。この粒子が他の粒子との衝突無しにCのバリヤを越えることはない訳ですから、 k がゼロになるのです。 β の増加と共に衝突の強度も揺動散逸定理で大きくなるのですから、 k が β に比例してくることが理解出来ます。いずれにしても、pre-exponential factorがモデルに依存し、いわゆる非状態量と捉えることが出来ることに注目しましょう。

3 二値ノイズ

3-1 二値ノイズの性質

今までの議論は白色ノイズに限って来ましたが、今度は色の付いたノイズを考えてみましょう。ここで考えるのは二値ノイズ(dichotomous noise)です。ランダム矩形波とかrandom telegraphic noiseともいいます。私は、現在このノイズを使って、化学反応定数とかバネ定

数とかの揺らぎを調べています。ここでは、このノイズの基本的な性質を述べていきます。

これから用いる確率変数 $\lambda(t)$ は Gaussian ではなく dichotomous です。白色ノイズは任意の値をとりましたが、二値ノイズは、 E と $-E$ の二つの値しかとりません。そして、二つの値のあいだをランダムに飛び移ります。この遷移は瞬時に起こるとします。図にすると、図3-1-1のようになります。振動数にランダム性が入っている訳ですけど、その平均振動数を $\gamma/2$ とします。平均振動数というのは、非常に長い時間に信号が変化する数を数えて、それを時間で割ったものです。

さて、ある時間 t を考えます。これは、必ずしも長い時間ではなく、任意の時間でかまいません。その時間の間に $\lambda(t)$ の値が n 回飛び移る確率 $P_n(t)$ は、Poisson 的に変化するとします。つまり、次の式で与えられます。

$$P_n(t) = \frac{\left(\frac{\gamma}{2}t\right)^n}{n!} e^{-\gamma t/2} \quad (3-1-1)$$

いくつかの n について $P_n(t)$ をかくと、図3-1-2のようになります。この確率は、化学的には、例えば polymer の成長のような逐次の不可逆反応の分子量分布などを与えます。その場合、 $\gamma/2$ は速度定数になります。

ところで、このような確率分布で与えられる系は、Markoff 性を保持しています。つまり、時刻 t 以降の系の発展は、 t における系の状態で全て決まってしまう。

まず、 $\lambda(t)$ の平均を求めましょう。但しここでは、初期値 $\lambda(0)$ が決まっているときの条件付き平均 $\langle \lambda(t) \rangle_c$ を求めます。初期値の分布まで考えると、 $\lambda(t)$ の平均はゼロになります。

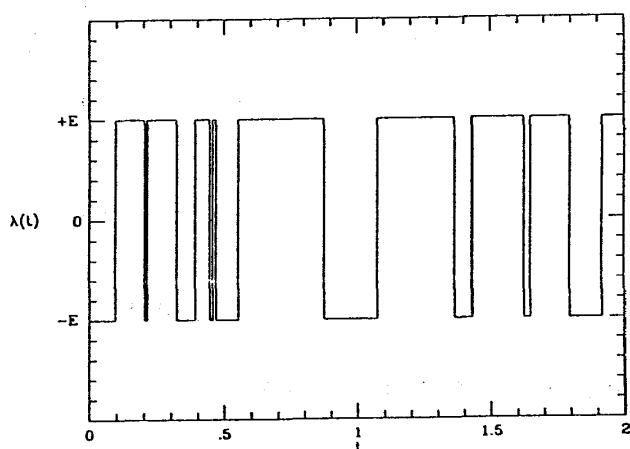


図3-1-1 二値ノイズ

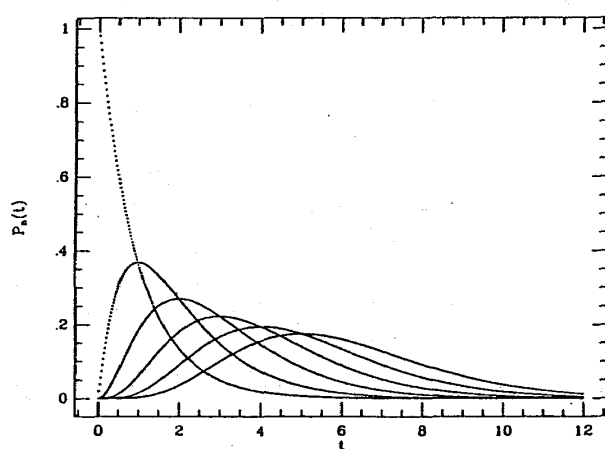


図3-1-2 Poisson分布 $\gamma/2 = 1$
 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

$n(t)$ を、時間 t の間におこった遷移の数とすれば、 $\lambda(t)$ は次のようになります。

$$\lambda(t) = \lambda(0)(-1)^{n(t)} \quad (3-1-2)$$

$\lambda(t)$ のとり値は E と $-E$ だけであることを考えれば、この式はすぐに理解できます。この平均をとると、次のようになります。

$$\langle \lambda(t) \rangle_c = \lambda(0) \langle (-1)^n \rangle \quad (3-1-3)$$

定義どおりに平均を書き下すと

$$\begin{aligned} \langle (-1)^n \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n P_n \\ &= e^{-\gamma t/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-\frac{\gamma}{2}t\right)^n}{n!} \end{aligned} \quad (3-1-4)$$

すなわち、

$$\langle \lambda(t) \rangle_c = \lambda(0) e^{-\gamma t} \quad (3-1-5)$$

となります。時間が長くなると、初期値 $\lambda(0)$ を忘れて、平均はどんどんゼロに近づいていきます。

同じような方法で、時刻0で E だったものが時刻 t で E である確率 $P(E|E;t)$ などの条件付き（遷移）確率が解ります。始めと同じ状態である確率は、遷移の数が偶数の場合を足し合わせたもの、始めと違う状態である確率は、遷移の数が奇数の場合を足し合わせたものです。

$$P(E|E;t) = \sum_{\text{even}} P_n = e^{-\gamma t/2} \cosh\left(\frac{\gamma}{2}t\right) \quad (3-1-6)$$

$$P(-E|E;t) = \sum_{\text{odd}} P_n = e^{-\gamma t/2} \sinh\left(\frac{\gamma}{2}t\right) \quad (3-1-7)$$

$$P(E|-E;t) = \sum_{\text{odd}} P_n = e^{-\gamma t/2} \sinh\left(\frac{\gamma}{2}t\right) \quad (3-1-8)$$

$$P(-E|-E;t) = \sum_{\text{even}} P_n = e^{-\gamma t/2} \cosh\left(\frac{\gamma}{2}t\right) \quad (3-1-9)$$

$\lambda(t)$ の相関関数は、条件付き平均(3-1-5)式から次のようになることが解ります。

$$\langle \lambda(0)\lambda(t) \rangle = \langle \lambda(0)^2 \rangle e^{-\gamma t} \quad (3-1-10)$$

$\lambda(0)$ の二乗は、 $+E$ か $-E$ にかかわらず E^2 ですから、

$$\langle \lambda(0) \lambda(t) \rangle = E^2 e^{-\gamma t} \quad (3-1-11)$$

となります。この相関関数のスペクトルは次のようにLorentzianになりますから、これは色の付いたノイズであることが解ります。

$$\int_0^\infty \langle \lambda(0) \lambda(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{E^2}{i\omega + \gamma} = \frac{E^2(\gamma - i\omega)}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (3-1-12)$$

この二値ノイズは、極限として白色ノイズも含んでいることを示しておきましょう。

(3-1-11)式を次のように書きかえます。

$$\langle \lambda(0) \lambda(t) \rangle = \left(\frac{E^2}{\gamma} \right) (\gamma e^{-\gamma t}) \quad (3-1-13)$$

ここで議論している t は常にゼロより大きいです。 E^2/γ を固定して $\gamma \rightarrow \infty$ の極限をとれば、 $t=0$ のときと $t>0$ のときとは、相関関数は違った極限值を持ちます。

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \langle \lambda(0) \lambda(t) \rangle \rightarrow \infty \quad t=0 \text{ のとき} \quad (3-1-14)$$

$$\lim_{\gamma \rightarrow \infty} \langle \lambda(0) \lambda(t) \rangle \rightarrow 0 \quad t>0 \text{ のとき} \quad (3-1-15)$$

つまり、これは δ 関数の挙動です。相関関数が δ 関数の場合には、ノイズは白色でした。イメージとしては非常に矛盾があると思えるかも知れません。白色ノイズの場合には、高さは二個でなく時間によっては数々の値を取ることが可能です。しかし、この白色ノイズの極限が二値ノイズより得られるからです。

次に $\lambda(t)$ の高次のモーメントを考えましょう。ノイズが二値の場合、高次のモーメントは次のようになります。

$$\begin{aligned} & \langle \lambda(t_1) \lambda(t_2) \cdots \lambda(t_n) \rangle \\ &= \begin{cases} 0 & n: \text{奇数} \\ \langle \lambda(t_1) \lambda(t_2) \rangle \langle \lambda(t_3) \lambda(t_4) \rangle \cdots \langle \lambda(t_{n-1}) \lambda(t_n) \rangle & n: \text{偶数} \end{cases} \end{aligned} \quad (3-1-16)$$

$$n: \text{偶数} \quad (3-1-17)$$

時間は(2-2-18)式のように順序よくならんとします。 $\langle \lambda(t) \rangle$ はゼロですから、 n が奇数の場合は直感的に理解できるでしょう。問題は、 n が偶数の場合です。 $\lambda(t)$ がGaussの確率変数で、 $\lambda(t)$ が δ 関数の相関を持たないときには、一般に $\langle \lambda(t_1) \lambda(t_3) \rangle \neq 0$ でしたが [cf. (2-2-12) ~ (2-2-13) 式]、Markoff 的な Poisson の二値ノイズの場合には $\langle \lambda(t_1) \lambda(t_3) \rangle = 0$ となります。

n が4の場合 $\langle \lambda(t_1) \lambda(t_2) \lambda(t_3) \lambda(t_4) \rangle$ を考えましょう。 $\lambda(t_1)$ 、 $\lambda(t_2)$ 、 $\lambda(t_3)$ を

$\lambda(t_4)$ を使って書き表わします。

$$\lambda(t_1) = \lambda(t_4)(-1)^{n(t_1-t_4)} \quad (3-1-18)$$

$$\lambda(t_2) = \lambda(t_4)(-1)^{n(t_2-t_4)} \quad (3-1-19)$$

$$\lambda(t_3) = \lambda(t_4)(-1)^{n(t_3-t_4)} \quad (3-1-20)$$

$n(t_i-t_j)$ は時刻 t_j から t_i までの間に遷移の起きる回数です。すると、4次のモーメントは、次のようになります。

$$\langle 1234 \rangle = \lambda(t_4)^4 \langle (-1)^{n(t_1-t_4)+n(t_2-t_4)+n(t_3-t_4)} \rangle \quad (3-1-21)$$

ここで系がMarkoff的であることを思い出します。それぞれの時間は独立ですから、 $n(t_i-t_j)$ は次のような足し算で表わされます。

$$n(t_1-t_4) = n(t_1-t_2) + n(t_2-t_3) + n(t_3-t_4) \quad (3-1-22)$$

$$n(t_2-t_4) = n(t_2-t_3) + n(t_3-t_4) \quad (3-1-23)$$

これらの式を(3-1-21)式に代入します。 $(-1)^{2n} = 1$ であることに注意すると、

$$\begin{aligned} \langle 1234 \rangle &= E^4 \langle (-1)^{n(t_1-t_2)+n(t_3-t_4)} \rangle \\ &= E^4 \langle (-1)^{n(t_1-t_2)} \rangle \langle (-1)^{n(t_3-t_4)} \rangle \end{aligned} \quad (3-1-24)$$

となり、(3-1-4)式を使えば、こうなります。

$$\begin{aligned} \langle 1234 \rangle &= E^4 e^{-\gamma(t_1-t_2)} e^{-\gamma(t_3-t_4)} \\ &= \langle 12 \rangle \langle 34 \rangle \end{aligned} \quad (3-1-25)$$

4次以上の場合は数学的帰納法で考えていくことが出来ます。

3-2 自由なブラウン運動

いちばん簡単な系として、Einsteinの場合を考えましょう。つまり、次の方程式です。

$$\dot{x} = \lambda(t) \quad (3-2-1)$$

これを積分すれば、

$$x(t) = \int_0^t \lambda(t') dt' \quad (3-2-2)$$

となります。ここで $x(0) = 0$ としました。これは、本質的な制限ではありません。

さて、我々がいちばん欲しいのは確率密度です。今の場合はまだFokker-Planckの方程式を

導いていませんから、直接法で求めていきます。(2-1-3)式から、特性関数は次のように書けます。

$$\begin{aligned}\Phi(u, t) &= \langle \exp(-i u \int_0^t \lambda(t') dt') \rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i u)^n}{n!} \langle [\int_0^t \lambda(t') dt']^n \rangle\end{aligned}\quad (3-2-3)$$

この特性関数は、久保の振動子と同じ形の方程式を満たします。

$$\frac{\partial \Phi(u, t)}{\partial t} = -i u \lambda(t) \Phi(u, t) \quad (3-2-4)$$

つまり、 $\lambda(t)$ の積分についての高次のモーメントが全て解ればよい訳です。time orderedの積分としてそれを書き下すと、次のようになります。

$$\begin{aligned}\langle [\int_0^t \lambda(t') dt']^n \rangle \\ = n! \int_0^t \int_0^{t_1} \cdots \int_0^{t_{n-1}} \langle \lambda(t_1) \lambda(t_2) \cdots \lambda(t_n) \rangle dt_1 dt_2 \cdots dt_n\end{aligned}\quad (3-2-3)$$

n が奇数のとき、これはゼロになります。 n が偶数のときには、(3-1-11)と(3-1-17)式とをつかってこうなります。

$$\begin{aligned}\langle [\int_0^t \lambda(t') dt']^n \rangle \\ = n! E^n \int \int \int_{t \geq t_1 \geq \cdots \geq t_n} e^{-\gamma(t_1-t_2)} e^{-\gamma(t_3-t_4)} \cdots e^{-\gamma(t_{n-1}-t_n)} dt_1 \cdots\end{aligned}\quad (3-2-4)$$

この積分は、畳み込みの形をしています。そこで、Laplace変換の、次の性質を利用します。

$$\begin{aligned}\hat{L}^{-1} [\tilde{f}_0(s) \tilde{f}_1(s) \tilde{f}_2(s) \cdots \tilde{f}_n(s)] \\ = \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n f_0(t-t_1) f_1(t_1-t_2) \cdots f_{n-1}(t_{n-1}-t_n) f(t_n)\end{aligned}\quad (3-2-5)$$

\hat{L}^{-1} は、Laplace逆変換の演算子です。いま $f_0(t-t_1)$ などの(3-2-4)式に出てこない関数は、1であると考えます。指数関数と定数のLaplace変換はよく知られています。

$$\hat{L}[e^{-\gamma t}] = \frac{1}{s + \gamma} \quad (3-2-6)$$

$$\hat{L}[1] = \frac{1}{s} \quad (3-2-7)$$

\hat{L} は、Laplace変換の演算子です。これらの式を使えば、(3-2-4)式は次のようになります。

$$\hat{L}\left\{\left\langle \left[\int_0^t \lambda(t') dt' \right]^n \right\rangle\right\} = n! E^n \frac{1}{s^{1+n/2} (s + \gamma)^{n/2}} \quad (3-2-8)$$

ここで、 n は勿論、偶数です。

従って、二値ノイズで自由なブラウン運動をしている粒子の位置の分布に対する特性関数のLaplace変換は、最終的に次のようになります。

$$\hat{L}[\Phi(u, t)] = \frac{1}{s + \frac{u^2 E^2}{s + \gamma}} \quad (3-2-9)$$

確率密度は、これにFourier逆変換をほどこして、さらにLaplace逆変換をほどこせば求めることが出来ます[6]。

$$W(x, t) = \frac{\gamma}{4E} e^{-\gamma t/2} H\left(t - \frac{x}{E}\right) \left\{ I_0(\gamma^*) + \frac{\gamma t}{2\gamma^*} I_1(\gamma^*) \right\} + \frac{1}{2E} e^{-\gamma t/2} \delta\left(t - \frac{x}{E}\right) \quad (3-2-10)$$

$H(x)$ はHeavisideの階段関数で、 $I_0(x)$ と $I_1(x)$ は拡張Bessel関数です。 γ^* は次の式で定義されます。

$$\gamma^* \equiv \frac{\gamma}{2} \left(t - \frac{x^2}{E^2} \right)^{1/2} \quad (3-2-11)$$

この確率密度の特徴は、(3-2-10)式より解る通り、指数関数的に減衰する δ 関数の項が存在するということです。図3-2-1にそれを示しました。 $t=0$ では δ 関数であるとしします。二値ノイズが白色ノイズと大きく異なる点は二つあります。一つは拡散に先頭集団（明確な境界線）があるということ、もう一つは γ の値が自由に選べることです（白色ノイズでは相関時間がゼロでしたが、今の場合それを任意に選べるということです）。時間がたつていくと分布が広がっていきませんが、いちばん先のところに δ 関数のスパイクを持っています。 δ 関数の部分がなければ、この確率密度は規格化条件を満足しません。スパイクの位置は $\pm Et$ にあり時間とともに

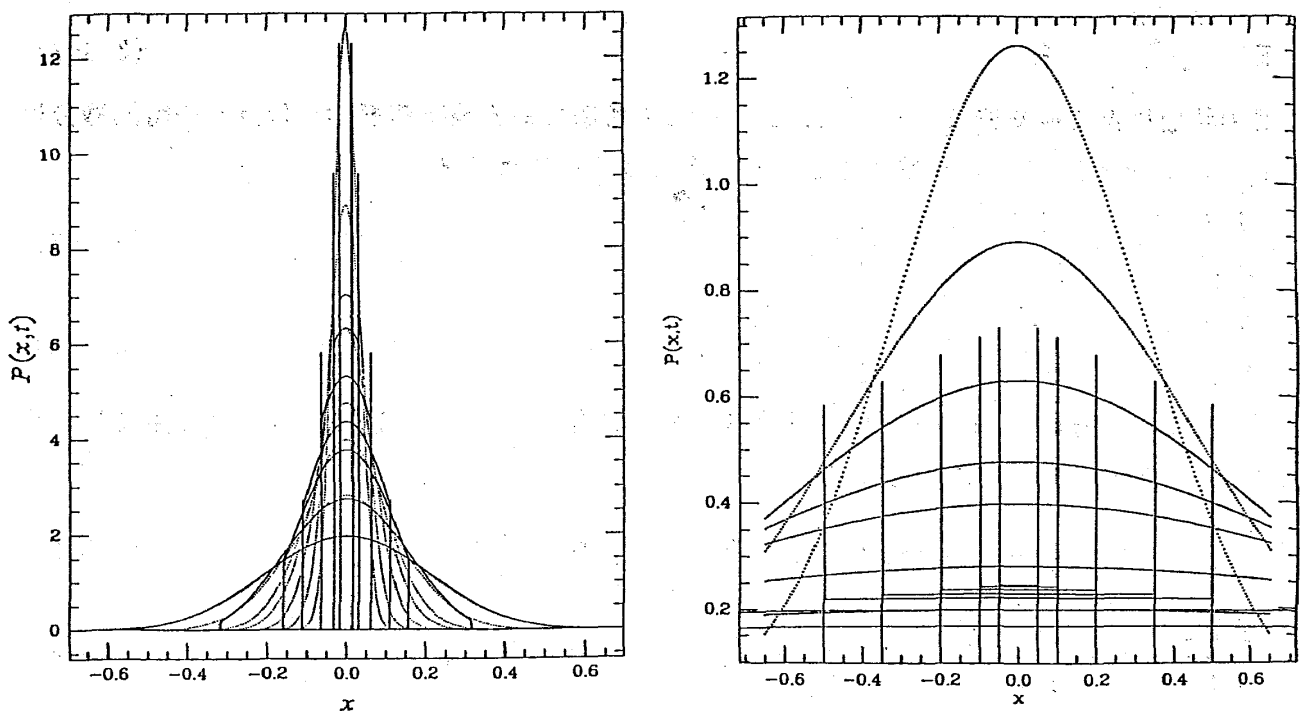


図3-2-1 二値ノイズの自由なブラウン運動。確率密度の時間変化。 γ が大きい場合（左）と小さい場合（右）。時間とともに分布が拡がっていく。破線は白色ノイズの場合。

に遠くにゆきます。これはつまり、時間 t の間に $\lambda(t)$ の遷移が起こらなかった場合の粒子の位置です。スパイクの高さ（境界線の鮮明度）は、時間とともに小さくなってゆきます。分布の形は γ の大きさによって異なります。 γ が大きい場合にはGaussianにちかく、 γ が小さい場合にはたいらになります。

3-3 Fokker-Planck方程式

次に、今の系に対するFokker-Planckの方程式はどうなるのか考えてみましょう。ここでは厳密なderivationをする前に、結果が簡単に解るような方法をお話しします。確率微分方程式を次のように書きます。

$$\dot{x} = f(x) + \lambda(t)g(x) \quad (3-3-1)$$

E という状態と $-E$ という状態との平衡を考えます。反応速度は $\gamma/2$ です。



E の状態にある確率密度 $P_+(x, t)$ と、 $-E$ の状態にある確率密度 $P_-(x, t)$ の時間微分は、fluxによる項と反応による項の和として、次のように書けます。

$$\frac{\partial P_+}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \cdot x P_+ - \frac{\gamma}{2} P_+ + \frac{\gamma}{2} P_- \quad (3-3-3)$$

$$\frac{\partial P_-}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \cdot x P_- - \frac{\gamma}{2} P_- + \frac{\gamma}{2} P_+ \quad (3-3-4)$$

(3-3-3)式の場合は $\lambda(t) = E$ 、(3-3-4) 式の場合は $\lambda(t) = -E$ であることに注意します。
(3-3-1)式を使うと、こうなります。

$$\frac{\partial P_+}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [f(x) + E g(x)] P_+ - \frac{\gamma}{2} P_+ + \frac{\gamma}{2} P_- \quad (3-3-5)$$

$$\frac{\partial P_-}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [f(x) - E g(x)] P_- - \frac{\gamma}{2} P_- + \frac{\gamma}{2} P_+ \quad (3-3-6)$$

これが、この系に対するFokker-Planck方程式です[7]。途中に厳密さは欠いていますが、結果は正しいです。ここでは $P_+(x, t)$ とか $P_-(x, t)$ を使いましたが、普通の確率密度は次の式で与えられます。

$$P(x, t) = P_+(x, t) + P_-(x, t) \quad (3-3-7)$$

いまの話では、どちらの方向に起きる反応も $\gamma/2$ の速度としましたが、それぞれの方向で速度が異なるような場合に対しても、議論を拡張することが出来ます。そうすると、温度勾配のあるところでのゾウリムシの運動に対するモデルなどもたてることが出来ます。

今度は、もう少し厳密な方法でFokker-Planck方程式を導いてみましょう。(2-5-7)式と同様の次の方程式を考えます。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \cdot x P = - \frac{\partial}{\partial x} f(x) P(x, t) - \lambda(t) \frac{\partial}{\partial x} g(x) P(x, t) \quad (3-3-8)$$

白色ノイズの場合と同様に、 $\lambda(t)$ を消去してやればよい訳です。

二値ノイズのFokker-Planck方程式の導出は、ふつう汎関数を用いるのですが[8]、白色ノイズの所で紹介した方法で料理が出来ます。即ち、(2-5-13)式に於て、 $w(t)$ を $\lambda(t)$ と見なし(3-1-17)式の性質を使いますと

$$\begin{aligned}
\rho(x, t) = \langle P(x, t) \rangle = & [e^{\hat{D}_0 t} \\
& + E^2 \int_0^t \int_0^{t_1} e^{\hat{D}_0(t-t_1)} \hat{D}_1 e^{(\hat{D}_0 - \gamma)(t_1-t_2)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_2} dt_1 dt_2 \\
& + E^4 \int_0^t \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} \int_0^{t_3} e^{\hat{D}_0(t-t_1)} \hat{D}_1 e^{(\hat{D}_0 - \gamma)(t_1-t_2)} \hat{D}_1 \\
& \times e^{\hat{D}_0(t_2-t_3)} \hat{D}_1 e^{(\hat{D}_0 - \gamma)(t_3-t_4)} \hat{D}_1 e^{\hat{D}_0 t_4} dt_1 dt_2 dt_3 dt_4 \\
& + \dots] \quad (3-3-9)
\end{aligned}$$

になり、時間に関するラプラス変換は

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}(x, s) = & [(s - \hat{D}_0)^{-1} + E^2 (s - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 (s + \gamma - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 (s - \hat{D}_0)^{-1} \\
& + E^4 (s - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 (s + \gamma - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 (s - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 \\
& \times (s + \gamma - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 (s - \hat{D}_0)^{-1} + \dots] \rho(x, 0) \\
= & [1 - E^2 (s - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 (s + \gamma - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1]^{-1} (s - \hat{D}_0)^{-1} \rho(x, 0) \quad (3-3-10)
\end{aligned}$$

になります。従って、

$$[s - \hat{D}_0 - E^2 \hat{D}_1 (s + \gamma - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1] \tilde{\rho}(x, s) = \rho(x, 0) \quad (3-3-11)$$

この式は、

$$\hat{L}[g(x, t)] = E(s + \gamma - \hat{D}_0)^{-1} \hat{D}_1 \tilde{\rho}(x, s)$$

を導入することによって

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \hat{D}_0 \rho(x, t) + E \hat{D}_1 g(x, t) \quad (3-3-12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial g(x, t)}{\partial t} = & -\gamma g(x, t) + \hat{D}_0 g(x, t) + E \hat{D}_1 \rho(x, t) \end{aligned} \right. \quad (3-3-13)$$

という連立偏微分方程式になります。

$$\hat{D}_0 = - \frac{\partial}{\partial x} f(x) \quad (3-3-14)$$

$$\hat{D}_1 = - \frac{\partial}{\partial x} g(x) \quad (3-3-16)$$

を(3-3-12)及び(3-3-13)式に代入すれば、(3-3-1)式に対するFokker-Planckの式が求まる訳です。

3-4 ノイズ誘起の遷移

次の確率微分方程式を考えます。

$$\dot{v} + \beta v = \lambda(t) \quad (3-4-1)$$

$\lambda(t)$ は、二値ノイズです。 $\beta = 0$ の場合が今まで考えて来た問題です。(3-4-1)式に対する確率密度の特性関数は、超幾何関数を含んだような、非常に複雑な形をしています。私は、それを n 次のモーメントを計算することによって求めた訳ですが[6]、それを確率密度の形に直すことは、難しくて出来ませんでした。ただし、このような系に対してコンピュータでシミュレーションをすることは簡単です。

v を x に置き換えると、(3-4-1)式はバネの方程式です。いま、 β はゼロではありませんから、粒子は $x = 0$ 付近を運動しています。 v の先頭集団の運動は、次の方程式から解ります。

$$\dot{v} + \beta v = E \quad (3-4-2)$$

これを解くと、こうなります。

$$v(t) = v_0 e^{-\beta t} + \frac{E}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \quad (3-4-3)$$

時間を無限大にすると、先頭集団の速度は E/β に落ち着きます。だから、この系が平衡値を有する系であることが解ります。つまり、確率密度は時間が無限大のところである構造を形成している訳です。

次のFokker-Planck方程式を考えます。

$$\frac{\partial P_+}{\partial t} = -\beta \frac{\partial}{\partial v} v P_+ + E \frac{\partial}{\partial v} P_+ - \frac{\gamma}{2} P_+ + \frac{\gamma}{2} P_- \quad (3-4-4)$$

$$\frac{\partial P_-}{\partial t} = -\beta \frac{\partial}{\partial v} v P_- - E \frac{\partial}{\partial v} P_- - \frac{\gamma}{2} P_- + \frac{\gamma}{2} P_+ \quad (3-4-5)$$

平衡状態におけるこの式の解 $P_{eq}(v)$ は、

$$\frac{\partial P_+}{\partial t} = \frac{\partial P_-}{\partial t} = 0 \quad (3-4-6)$$

と置くと、次のようなものです。

$$P_{eq}(v) = \pi^{-1/2} \frac{\Gamma[(c-1)/2]}{\Gamma[c/2]} \frac{\beta}{E} \left[1 - \left(\frac{v\beta}{E} \right)^2 \right]^{c/2-1} \quad (3-4-7)$$

$\Gamma(x)$ は Γ 関数です。 c は、次のように定義されています。

$$c \equiv \frac{\gamma}{\beta} \quad (3-4-8)$$

分布の時間変化を図3-4-1に示しました。これは、 c が2より大きい (γ が大きい) 場合の

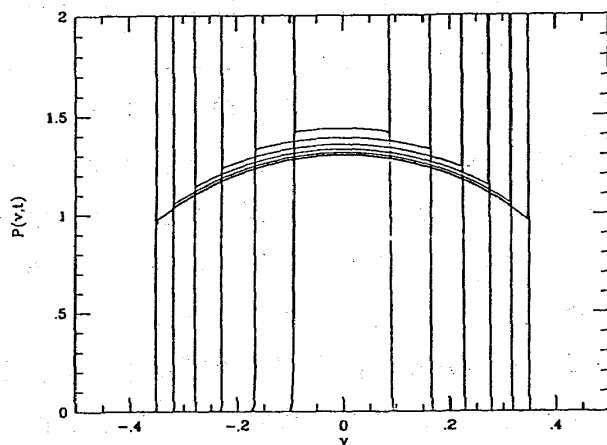


図3-4-1 (3-4-1)式に対する確率密度の時間変化。 $c = 3$ 。

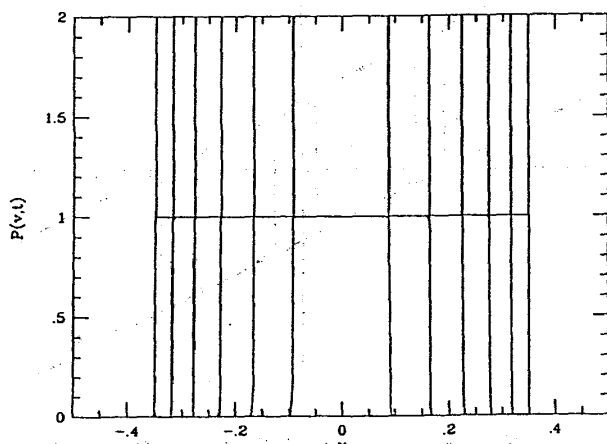


図3-4-2 同じく、 $c = 2$ 。

図です。もしも δ 関数の部分がなければ、分布の面積は、同じパラメータを使った場合の Gaussian に比べて非常に狭いことは、先に図3-2-1で示した通りです。 δ 関数の部分は、時間とともにだんだん進んでいきますが、高さは指数関数的に低くなっていきます。分布は上に凸の曲線です。 c を小さくしていきますと、 $c = 2$ のところで平らな分布になります (図3-4-2)。そしてさらに c が2より小さくなると、分布が下に凸になります (図3-4-3)。この場合、真ん中

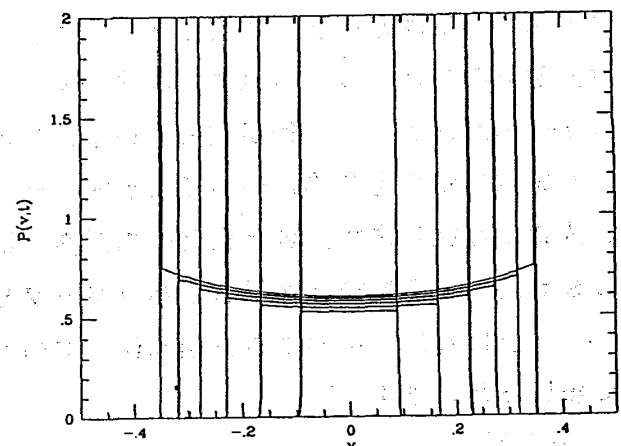


図3-4-3 同じく、 $c = 1$ 。

での分布は、 δ 関数の部分の寄与を食って、時間とともに高くなっていきます。つまり、ノイズが二値である場合には、 γ の値を調節することによって、違った分布を作り出すことが出来ます。これがノイズ誘起の遷移(noise induced transition)で、ソ連の人たちによって発見されました[9]。ノイズが白色の場合には、分布は常にGaussianですから、こんなことは起きません。

では、どうしてこのような遷移が起きるのでしょうか。 v と \dot{v} という位相図を書きます(図3-4-4)。 \dot{v} は(3-4-1)式で与えられて、 $\lambda(t)$ のとり得るあたりは $\pm E$ だけですから、粒子の位相は二本の斜めの直線で与えられます。この直線が v 軸と交差する点では、 \dot{v} がゼロですから、時間発展がありません。上の直線上に粒子がいるとき、粒子は右下に向かって運動します。下の直線上に粒子がいるとき、粒子は左上に向かって運動します。実際には、粒子は上の直線と下の直線との間をランダムに行ったり来たりしています。原点がポテンシャルの安定点です。 γ が大きい場合には、レベル間の遷移が起こりやすい訳ですから、粒子はポテンシャルの安定点の周りを運動します。つまり、分布は真ん中で大きくなります。一方、 γ が小さくしていくと、レベル間の遷移がなかなか起きません。 $\dot{v}=0$ の点に粒子が到達するためには無限の時間がかかりますが、遷移があまり起きない場合にはこの点の近傍に粒子が溜り、分布は両端で大きくなります。これで、分布が γ に依存することが直感的に理解できます。

この分布のダイナミックスにも興味があります。この系も分布には δ 関数の項があつて、先頭集団を形成しています。そして、分布はだんだん拡って行くだけで、時間によって分布の形状(上の凸か下に凸か)が変わることはありません。

ところで、ノイズ誘起の遷移自体は、二値ノイズに限られた現象ではありません。実は、白色ノイズでも遷移が起きることがあります。いちばん簡単な系は、Verhulstの方程式です。いくつかの島があつて、生物が住んでいるとします。資源は外から定常的にやって来ます。そこで、人口が増減します。島と島との相互作用はありません。 α を資源と関係したパラメータとして、人口 $n(t)$ に関する方程式は、次のように書けるとします。

$$\frac{dn(t)}{dt} = n(\alpha - n) \quad (3-4-9)$$

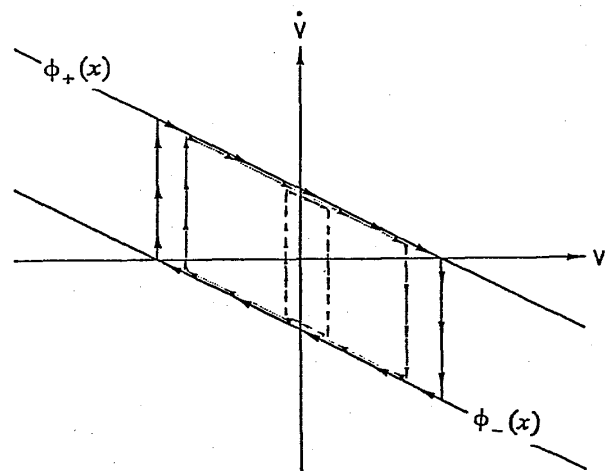


図3-4-4 ノイズ誘起の遷移の説明
 v と \dot{v} の位相図

これが、Verhulstの方程式です。 $n(t)$ を t に対して書くと図3-4-5のようになります。 α は n の飽和値になります。資源によって、ある定常な人口が決まるという訳です。

さて、今度は α に揺らぎのある場合を考えます。例えば 天候が悪くなったりする訳です。(3-4-9)式は次のようになります。

$$\frac{d x(t)}{d t} = x(\alpha + w(t) - x) \quad (3-4-10)$$

$w(t)$ は白色ノイズです。この系には、ノイズ誘起の遷移があります。定常状態での x の分布 $P_{st}(x)$ を考えましょう(図3-4-6)。これは、 α と ε の大小によって、二つの場合があります。 $\alpha < \varepsilon$ のときには、 $x=0$ に極大がありますが、 $\alpha > \varepsilon$ の場合にはある x の周りに分布します。

化学的な問題については、Schlögel modelがあります。これは、次のような自己触媒反応です。



反応槽があって、flow systemで、 A' を入れてやって C' を出してやります。 A' の入れかた、 C' の出しかたには必然的にノイズが入る訳です。触媒の濃度に対する方程式は(3-4-10)式の形になります。

この場合には、どうして遷移があるのでしょうか。 x の微係数が系の発展をあらわしますから、 $\dot{x}=0$ ということは、系が眠りに入っているということです。この場合 $x=0$ と $x=\alpha + w(t)$ に安定点があります。どちらかに入ると、系の発展は止まってしまいます。ところ

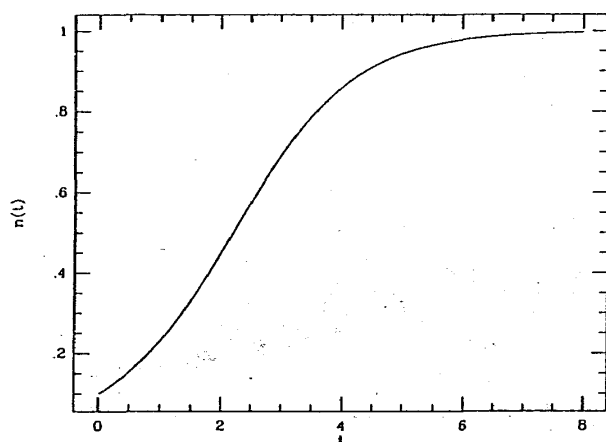


図3-4-5 決定論的Verhulst方程式の解

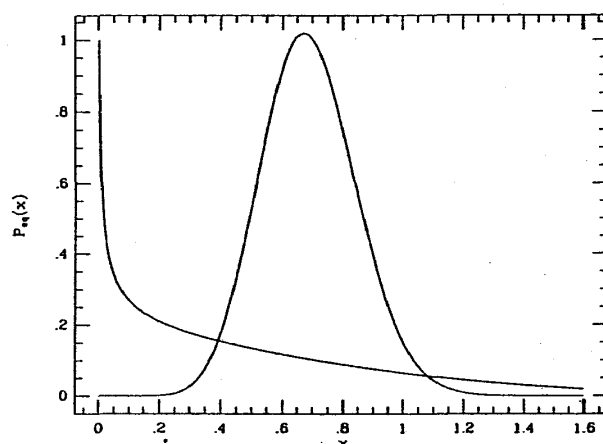


図 3-4-6 白色ノイズの入ったVerhulst方程式の解。

で、 $x=0$ は非常に強いattractorです。島の人口がゼロになったら、もうおしまいという訳です。 $x=\alpha+w(t)$ のattractor pointは、そんなに強いわけではありません。 $w(t)$ の値はランダムですから、ある瞬間に偶然attractorになったとしても、つぎの瞬間にはそうじゃなくなる訳です。ノイズの強度 ε が小さいと、 x は弱いattractorに支配されていて、 α の周りに分布するでしょう。ところが、ノイズが大きくなりますと、 $\alpha+w(t)$ がゼロになり系が強いattractorに引き込まれる確率が高くなります。よって、 $x=0$ の周りに分布することになります。

3-5 揺らぎの突出現象

今のモデルで、もう一つ面白い現象があります。先のノイズ誘起の遷移はstaticな問題でしたが、今度はdynamicな問題です。それは、揺らぎの突出現象(fluctuation increase)です。(3-4-10)式の系を例にとって考えます。分布の初期条件は次のものであるとします。

$$P(x, 0) = \delta(x - x_0) \quad (3-5-1)$$

そして、次のFokker-Planck方程式を解きます。

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} x(\alpha - x)P(x, t) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} x \frac{\partial}{\partial x} x P(x, t) \quad (3-5-2)$$

分布は、 δ 関数から出発して、時間がたつにしたがってどんどん拡がっていきます。しかし、 $t \rightarrow \infty$ では分布は途中の時間よりも狭くなります。つまり、過渡的な状態が揺らぎがいちばん大きいということです。勿論、ここでは $\alpha > \varepsilon$ で、系に平衡値があるとしています。もう少し定量的に理解しようとするれば、時間に対して分散の変化を考えてやればよい訳です。図3-5-1

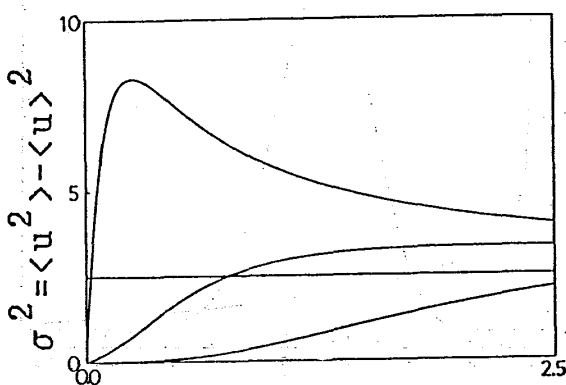


図3-5-1 A Verhulst方程式。分散の時間変化。 $\ln x_0 = 2, 0, -1$

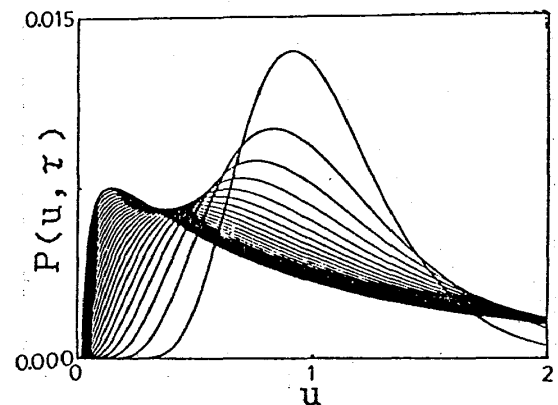


図3-5-1 B Verhulst方程式 確率密度の時間変化。 $\ln x_0 = 1$

にそれを示しました。 x_0 と α の大小によって、分散の時間変化に極大が現われたり現われなかったりします。

何故そんなことが起きるのか、考察してみましょう。(3-4-10)式に次のような変数変換をしてやります。

$$z = \ln x \quad (3-5-3)$$

すると、 \dot{z} は次のように表わされます。

$$\dot{z} = \frac{\dot{x}}{x} \quad (3-5-4)$$

ここで(3-4-10)式を書き直すと、こうなります。

$$\dot{z} = \alpha - e^z + w(t) \quad (3-5-5)$$

こうすると、乗法的な確率微分方程式(3-4-10)を、加法的な(3-5-5)式に変換することが出来ました。(3-5-5)式は、また、次のようなポテンシャルの中のブラウン運動ととらえることも出来ます。

$$f(z) = \alpha - e^z = - \frac{dV(z)}{dz} \quad (3-5-6)$$

すなわち、こうなります。

$$V(z) = -\alpha z + e^z \quad (3-5-7)$$

このポテンシャルは、図3-5-2のようなものです。ポテンシャルは非線形で、極小の座標が $\ln \alpha$ になります。粒子は安定点 $z = \ln \alpha$ をめがけてやって来ます。初期値 x_0 が α より大きい

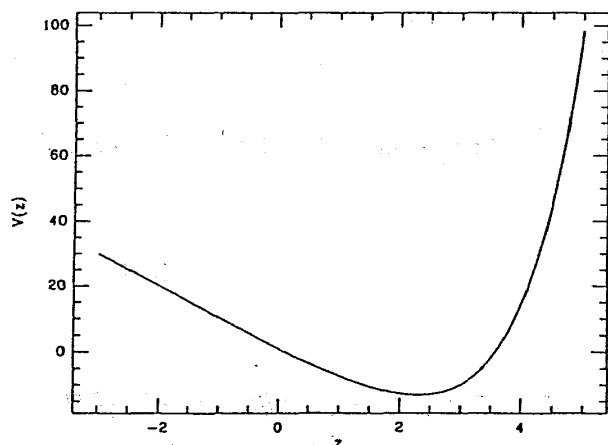


図3-5-2 変数変換したVerhulst方程式に対するポテンシャル[(3-5-7)式]。 $\alpha = 10$

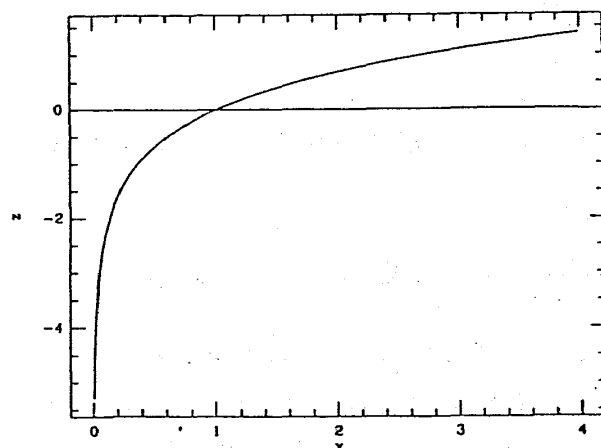


図3-5-3 揺らぎの突出。 x と z の関係。[(3-5-3)式]

とき、つまり $\ln z$ より右から運動が始まるとき突出現象があります。 x_0 が α より小さいときには突出現象はありません。

(3-4-10)式は乗法的ですから、 x が大きければ大きいほどノイズが大きく拡大されます。しかし、(3-5-5)式は加法的ですから、ノイズの大きさは z に依存しません。そこで、 z 空間での揺らぎが、 x 空間ではどのように変換されるのか考えましょう。(図3-5-3に $x-z$ のプロットをしました。) z 空間では揺らぎの大きさが一定だったとしても、 x 空間にすれば、 x が大きければ大きいほど揺らぎが大きくなります。 x の運動を考えたとき、 $x_0 > \alpha$ の場合には、 x は時間とともに小さくなって最終的に α 付近に落ち着きます。このとき z 空間で一定の大きさだった揺らぎは、 x 空間ではだんだん小さくなっていくことになります。 $t=0$ での分布は δ 関数に決められていますから、分散はゼロです。よってこの場合には、揺らぎが時間とともに増大し、極大を経て減少しながら定常値に近づいていくという、揺らぎの突出現象が現われることになります。 $x_0 < 0$ の場合には、 x がだんだん大きくなりますから、揺らぎは単調に増加します。このようにして、分散の時間変化を理解することが出来ます。

3-6 化学反応速度定数の揺らぎ

今度は、二値ノイズを使って、化学反応の速度定数の揺らぎを考えていきたいと思います。速度定数 k は(2-6-1)式のように書けます。例えば温度やポテンシャルの高さが何らかの影響で時間的にランダムに変化したら、速度定数は時間に対して確率変数になります。ここでは、速度定数の時間変化の関数は解らないけれども、その統計的な性質は解っているとします。

一次反応を考えます。



速度定数 k_1 の揺らぎを考慮して、 A の濃度 x_1 に対する速度式を書くと、次のようになります。

$$\frac{d x_1(t)}{d t} = [k_1 + \lambda(t)] x_1(t) \quad (3-6-2)$$

ここで、 $\lambda(t)$ は二値ノイズであるとしします。

ノイズを白色であるとするのは、いくつかの問題点があります。まず、白色ノイズは任意の値をとり得ますから、速度定数 $[k_1 + w(t)]$ ($w(t)$ は白色ノイズ) が負になる場合を取り除くことが出来ません。(3-6-2)式を積分してみれば解るように、速度定数が負のときには、

x_1 は指数関数的に増加していくことになります。そうしますと、 x_1 の関する高次のモーメントは発散してしまいます。 x_1 の n 次のモーメントを式で書けば、それが解ります。

$$\langle x_1(t)^n \rangle = x(0)^n \exp(-n k_1 t + n^2 \varepsilon t) \quad (3-6-3)$$

時間を長くしたとき、低次のモーメントは収束する場合がありますが、高次のモーメントは必ず発散します。これらの問題は、化学反応を考えていくうえでは不都合なことです。だから、ここでは二値ノイズを考えます。二値ノイズの場合には、相関時間 $1/\gamma$ を任意に選べるという利点もあります。

さて、速度式(3-6-2)は乗法的な確率微分方程式です。したがって、揺らぎの突出現象があることが予想されます。一次反応の場合、 $t=0$ での濃度は初期値で決まっていますから、濃度の分布は δ 関数です。 $t \rightarrow \infty$ では、反応が終わってしまいますから、分布はここでも δ 関数です。途中の時間では揺らぎがありますから、先のような議論をしなくても突出現象が現われることは、容易に解ります。

(3-6-2)式を加法的な式に直すために、次のような変数変換をおこないます。

$$y_1(t) = \ln \left[\frac{x_1(t)}{x_1(0)} \right] + k_1 t \quad (3-6-4)$$

方程式は次のようになります。

$$\frac{d y_1(t)}{d t} = \lambda(t) \quad (3-6-5)$$

初期値は、

$$y_1(0) = 0 \quad (3-6-6)$$

この、自由なブラウン運動の形の式(3-6-5)自体は、揺らぎの突出現象もノイズ誘起の現象もありません。けれど、(3-6-4)式の変換をほどこすことによって、突出現象が現われます[10]。

$y_1(t)$ の確率分布 $P(y_1, t)$ は図3-2-1と同じようなハリネズミになります(図3-6-1)。これを x_1 空間にすると、図3-6-2のようになります。 $t=0$ では、 $x=1$ のところで δ 関数です。時間がたつにつれて x_1 は小さくなっていき、分布の幅はだんだん拡がっていきます。分布の両端のピークの高さが非対称なのは、変換が非線形であることから容易に理解できます。しかし、 x_1 の値はゼロでおさえられていますから、先頭集団がゼロに行き着いたあとは、分布の幅がだんだん狭くなっていきます。実際に濃度の分散を時間に対してとってみると(図3-6-3)、突出現象がはっきりみられます。

x_1 の平均値が時間とともにどのように変化するかを図3-6-4に示しました。上と下の口の

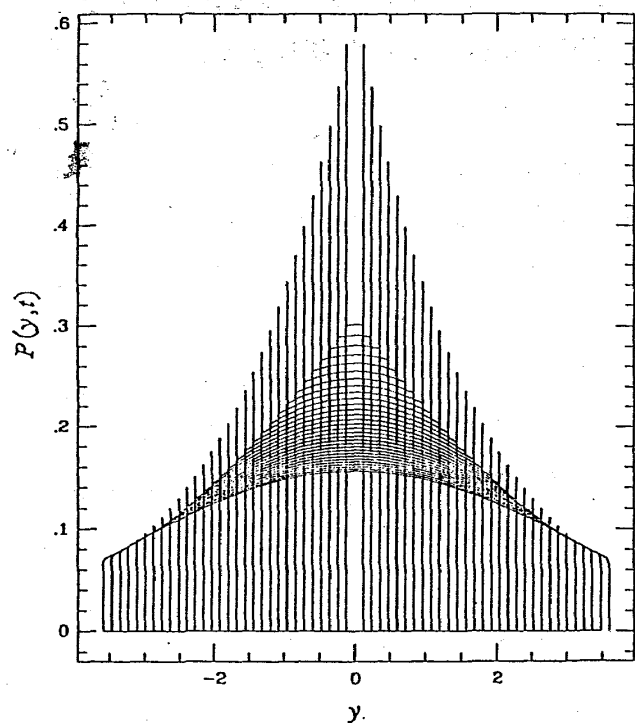


図3-6-1 速度定数揺らぎ。 y_1 の確率分布の時間変化。時間とともに分布が広がっていく。 $\gamma = 1$, $E = 0.8$, $y_0 = 0$

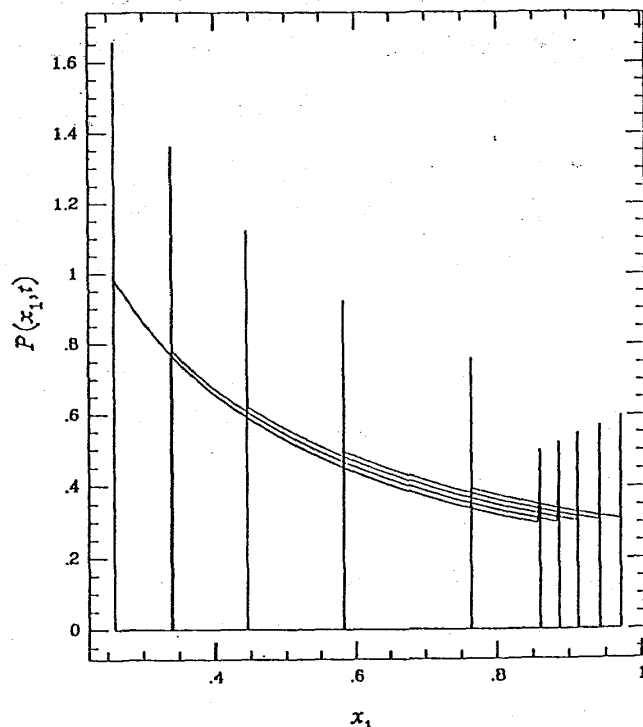


図3-6-2 速度定数揺らぎ。不可逆一次反応。濃度の分布。

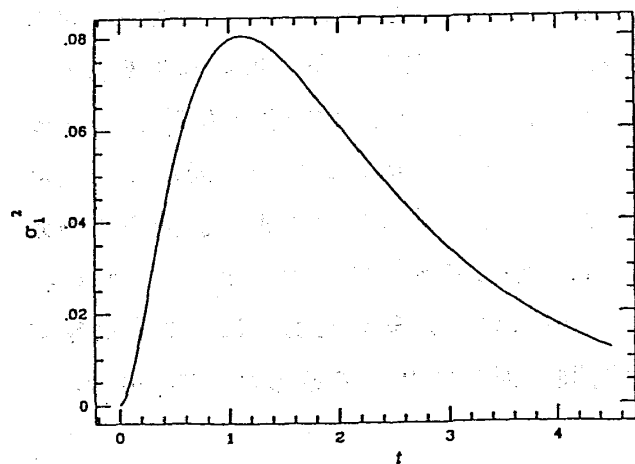


図3-6-3 速度定数揺らぎ。不可逆一次反応。分散の時間変化。

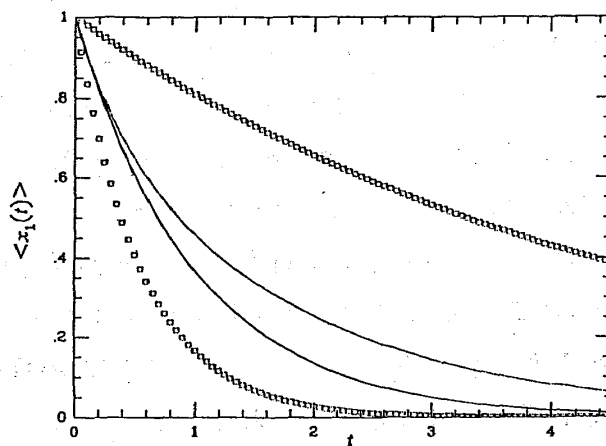


図3-6-4 速度定数揺らぎ。不可逆一次反応。濃度の平均の時間変化。

プロットは、 $\gamma = 0$ の場合です。この場合、速度定数は時間変化がありませんから、常に $k_1 + E$ (上) か $k_1 - E$ (下) の値をとります。 γ がゼロでないときには、 $\langle x_1 \rangle$ はこの二本の線の間になければなりません。実線は、ノイズが入らない系、つまり速度定数が常に k_1 である場合です。速度定数にノイズが入った場合の結果は点線です。ノイズが入った場合には、反応は遅くなることが解ります。

次に、二次反応を考えます。



C の濃度を x_2 として速度式を書くと、次のようになります。

$$\frac{d x_2(t)}{d t} = [k_2 + \lambda(t)] [a - x_2(t)] [b - x_2(t)] \quad (3-6-8)$$

この式も乗法的ですから、突出現象があります。 $t = 0$ での分布は $\delta(x_2 - 0)$ であるという初期条件を使います。 $t \rightarrow \infty$ の極限では、さきほどと同じように反応が終わってしまいますから、分布は $\delta(x_2 - a)$ ($a < b$ の場合) になります。途中の時間では分布があります。

二次反応の場合には、次のような変数変換をおこないます。

$$y_2(t) = \frac{1}{b-a} \ln \left[\frac{a(b-x_2)}{b(a-x_2)} \right] - k_2 t \quad (3-6-9)$$

速度式は次のようになります。

$$\frac{d y_2}{d t} = \lambda(t) \quad (3-6-10)$$

初期値は、

$$y_2(0) = 0 \quad (3-6-11)$$

y_2 の分布は一次反応の場合と同じです。それを master curve として、 x_2 の分布をみると、図3-6-5のようになります。 $t = 0$ で分布は $x_2 = 0$ の周りの δ 関数です。時間がたつと、 x_2 が大きくなる方向に分布が広がっていきます。そして、先頭集団が $x_2 = a$ に到達すると、分布が狭くなっていきます。この場合も分布の両端のピークは非対称です。

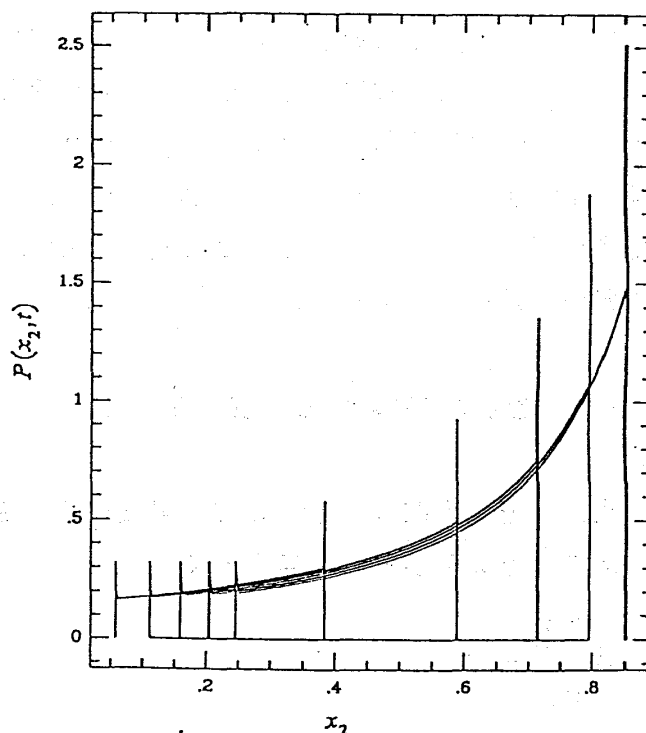


図3-6-5 速度定数揺らぎ。不可逆二次反応。
濃度の分布

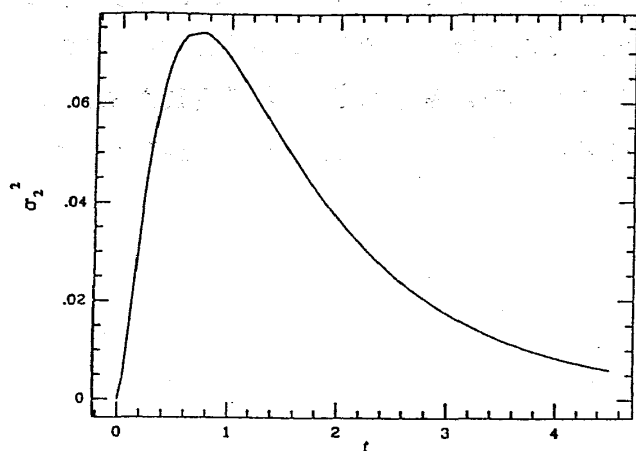


図3-6-6 速度定数揺らぎ。不可逆二次反応。
分散の時間変化。

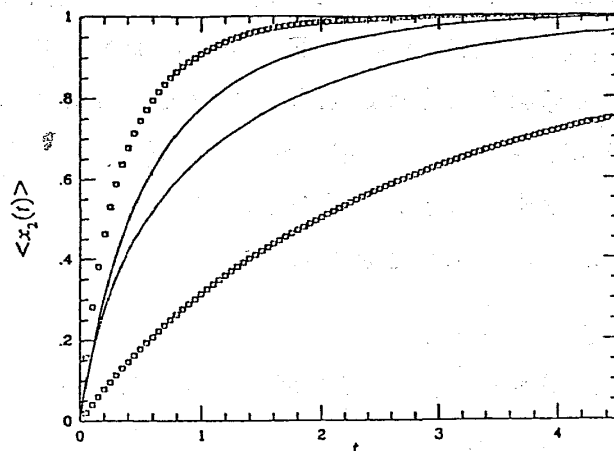


図3-6-7 速度定数揺らぎ。不可逆二次反応。
濃度の平均の時間変化。

ピークをみると、 x_2 が大きい方のピークは鋭くて、 x_2 が小さい方のピークは少しぼけています。先と同様に濃度の分散を書くと、図3-6-6のようになります。

$\langle x_2 \rangle$ は図3-6-7に示しました。記号の意味は、一次反応の場合と同じです。二次反応の場合にも、速度定数の揺らぎによって反応がおそくなることが解ります。但し、このようなノイズの効果は、 γ が大きくなる（相関時間が短くなる）とあまり見えてこなくなります。つまり、反応のtime orderと速度定数の変化のtime orderがだいたい同じであるときには、 x_2 の平均に顕著に差がでてきます。

3-7 化学反応における濃度の揺らぎ

次に、速度定数は一定として、濃度に揺らぎがある場合を考えましょう。

次のような可逆反応を考えます。



x_3 をBの濃度として、速度式を次のように書きます。

$$\frac{d x_3(t)}{d t} = - [k_3 + k_3'] x_3(t) + k_3 [a + \lambda(t)] \quad (3-7-2)$$

つまり、Aの濃度がある値 a の周りで、二値ノイズで揺れている場合です。化学的には次のような、励起状態から起こる反応に対応します。



A^* の揺らぎは、光をあてたりあてなかったりすることで、作り出すことができます。

次のような変数変換をほどこします。

$$y_3(t) = x_3(t) - x_3(0) e^{-(k_3+k_3')t} - \frac{k_3 a}{k_3 + k_3'} [1 - e^{-(k_3+k_3')t}] \quad (3-7-5)$$

すると、速度式はLangevin方程式の形になります。

$$\frac{d y_3}{d t} = -\beta y_3(t) + \lambda(t) \quad (3-7-6)$$

この場合は、ノイズ誘起の現象はありますが、このままでは突出現象はありません。 x_3 については、突出現象がでてきます。

y_3 の分布に対するmaster curveは、図3-4-1～図3-4-3と同じです。 γ の値によって分布の形に遷移があります。

x_3 の分布をみてみましょう。図3-7-1は γ が大きい場合です。 $t=0$ で $x_3=0$ の周りの δ 関数です。それが、時間とともに拡っていつて、ある平衡値で終わります。 γ が小さいときには図3-7-2のようになります。遷移点では図3-7-3のようになります。

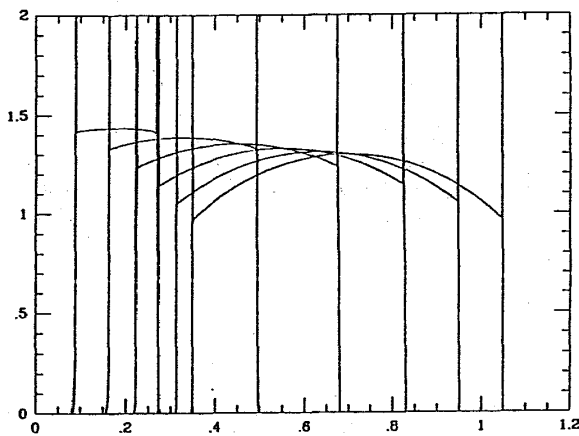


図3-7-1 濃度揺らぎ。可逆一次反応。濃度の分布。 $\gamma = 3$

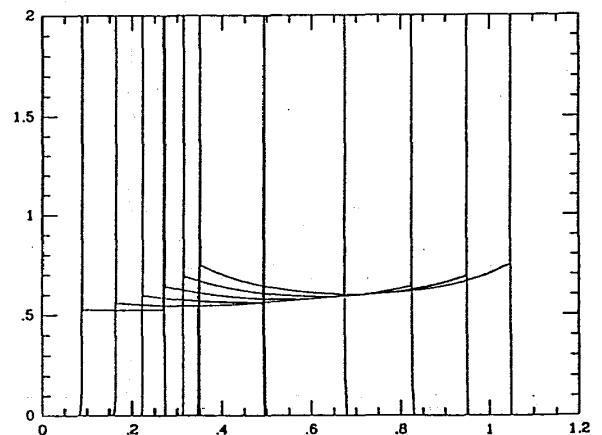


図3-7-2 濃度揺らぎ。可逆一次反応。濃度の分布。 $\gamma = 1$

さて、今度は次の可逆反応を考えます。



Cの濃度を z として、速度式を書きます。

$$\begin{aligned} \frac{dz(t)}{dt} &= k[a + \lambda(t) - z(t)][b - z(t)] \\ &\quad - k'z(t) \end{aligned} \quad (3-7-9)$$

Aの濃度が二値で揺れている訳です。この式は、乗法的な確率微分方程式で、二つの安定点があります。

平衡に達したときの確率密度は、図3-7-4のようにになります。 γ にいろいろな値を入れてあります。 γ を変えていくと遷移が二ヶ所でおこっていることが解ります。この遷移は、以前のように z についての位相図を書いてみれば、理解することが出来ます(図3-7-5)。先の図に書いたようなパラメータの範囲は、この図では斜線を引いた部分に

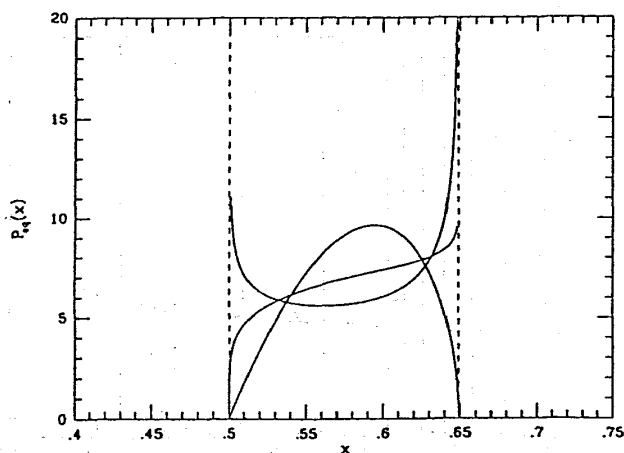


図3-7-4 濃度揺らぎ。可逆二次反応。
平衡分布

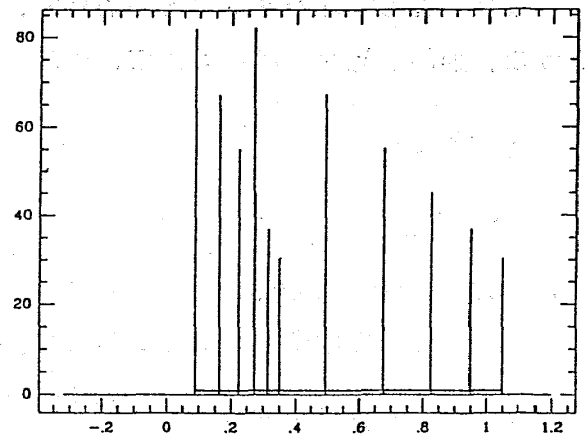


図3-7-3 濃度揺らぎ。可逆一次反応。濃度の分布。遷移点 ($\gamma = 2$)

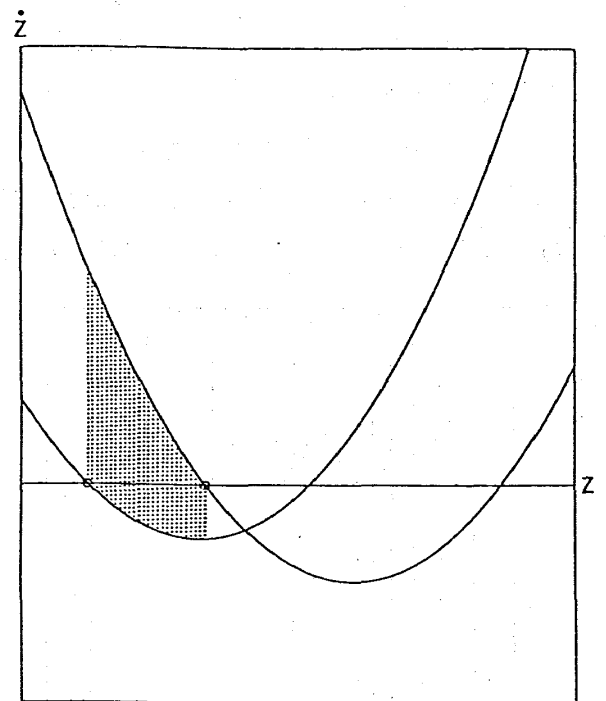


図3-7-5 濃度揺らぎ。可逆二次反応。濃度の分布。 z (横軸) と \dot{z} (縦軸) の位相図。

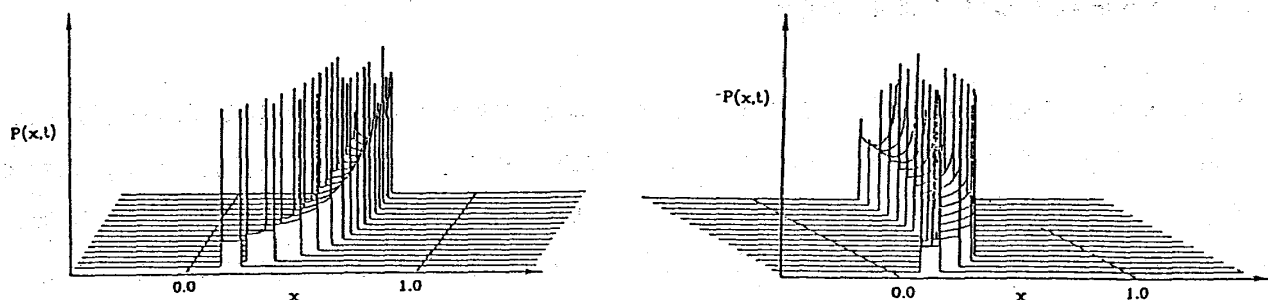


図3-7-6 濃度揺らぎ。可逆二次反応。確率密度の時間変化。同じデータを二つの視点から見ただけ。 $a=2$, $b=1$, $E=0.5$, $k=1$, $k'=1$, $x(0)=0.0$, $\gamma=4$, $t=0 \sim 1.5$ 縦軸は $P=15$ でカット。

なります。この位相図は、非対称です。 γ が大きいときには、粒子は平衡点の周りを運動しています。 γ を小さくしていくと、分布の幅が広がります。さらに γ が小さくなると、レベル間の遷移が起こりにくくなって、分布は端で高くなります。ただし、attractor の近傍で考えると、上のレベルよりも下のレベルの方が速度が遅いので、下のレベルの分布が大きくなります。それで、両端の分布の非対称が出て来ます。

次に この系の ダイナミックスをみてみます。図3-7-6は、 γ が小さいときのシミュレ

ーションの結果です。奥にいくほど時間発展しています。始めは右上がりだった曲線が、時間とともに左上がりになっていきます。分散をみると、初期条件によって、突出現象があるときとないときとがあります（図3-7-7）。○が $z=0$ から出発したときで、突出現象がみられます。□は、 $z=1$ から始まった場合で、突出現象はみられません。

以上が、化学反応において速度定数や濃度を揺らがせた場合について、我々が最近の研究で得た結果です。

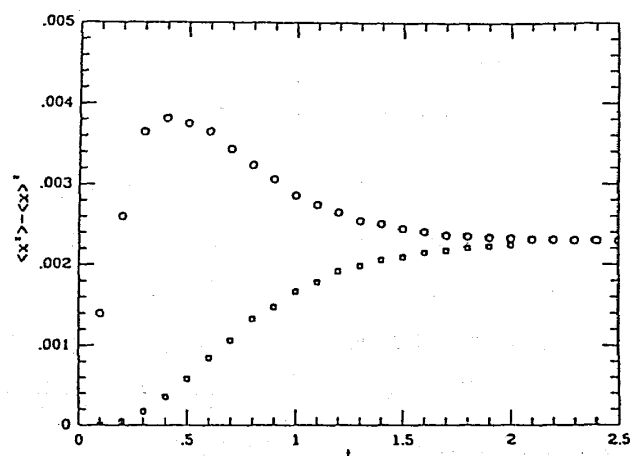


図3-7-7 濃度揺らぎ。可逆二次反応。分散の時間変化。○、 $x(0)=0.0$ 。□、 $x(0)=1.0$ 。

3-8 バネ定数揺らぎと液体の性質

次に、我々が最近やっていることとしまして、液体に対するバネ定数揺らぎのモデルについてお話しします。図3-8-1がその概念図です。流体の中のあるテスト粒子を考えます。これが、場から力を受けながら、拡散していく訳です。いま、場から受ける力がバネで、バネ定数が時間的に二値で揺れているとします。バネ定数は普通正ですが、ここでは負の場合も考えます。バネ定数が常に正で揺れている場合は、ポテンシャルの幅が大きくなったり小さくなったりします。バネ定数が正になったり負になったりするときには、ポテンシャルは上に凸になったり下に凸になったりします。バネ定数がゼロのときは、ポテンシャルは平らです。

始めに、決定論的な場合を考えます。バネ定数が k_1 であるときの運動方程式は次のようなものです。

$$\ddot{x} = -k_1 x \quad (3-8-1)$$

この解はよく知られています。

$$x(t) = x_0 \cos \omega_1 t + \omega_1^{-1} v_0 \sin \omega_1 t \quad (3-8-2)$$

$$v(t) = v_0 \cos \omega_1 t - x_0 \omega_1 \sin \omega_1 t \quad (3-8-3)$$

ω_1 は、振動数を 2π で割ったものです。

バネ定数が矩形波であるとしましょう。バネ定数は一定の周波数で、 k_1 と k_2 の間をいききします。図3-8-2のように i 番目の時刻を考えます、間隔は T とします。すると、時刻 i での位置と速度は次のようになります。

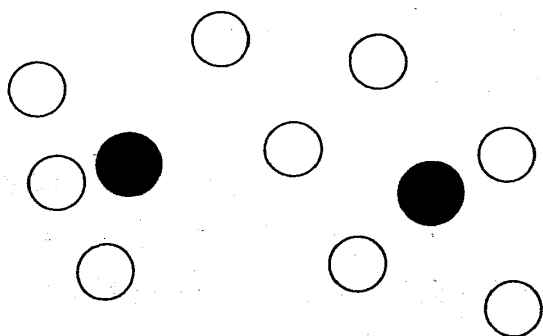


図3-8-1 バネ定数揺らぎ。概念図。

●、テスト粒子。○、周りの粒子。

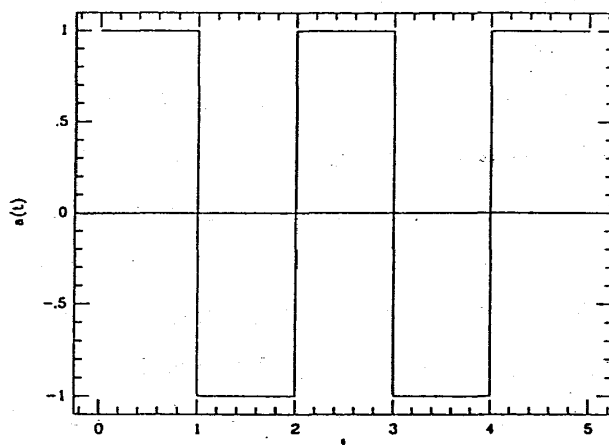


図3-8-2 矩形波

$$x_i = x_{i-1} \cos \omega_j T + v_{i-1} \omega_j^{-1} \sin \omega_j T \quad (3-8-4)$$

$$v_i = v_{i-1} \cos \omega_j T - x_{i-1} \omega_j \sin \omega_j T \quad (3-8-5)$$

ここで、 j は 1 又は 2 で、 k_1 、 k_2 に対応して ω_1 、 ω_2 とします。つまり、これは次のように書けます。

$$\begin{bmatrix} x_i \\ v_i \end{bmatrix} = R_j \begin{bmatrix} x_{i-1} \\ v_{i-1} \end{bmatrix} \quad (3-8-6)$$

$t=0$ で k_2 であったとすれば、 N を偶数として

$$\begin{bmatrix} x_N \\ v_N \end{bmatrix} = R_1^{N/2} R_2^{N/2} \begin{bmatrix} x_0 \\ v_0 \end{bmatrix} \quad (3-8-7)$$

そして、 $t=0$ で k_1 であるとするれば

$$\begin{bmatrix} x_N \\ v_N \end{bmatrix} = R_2^{N/2} R_1^{N/2} \begin{bmatrix} x_0 \\ v_0 \end{bmatrix} \quad (3-8-8)$$

となり、 $|R_1 R_2| = 1$ を境に、

$|R_1 R_2| > 1$ では不安定領域、

$|R_1 R_2| < 1$ では構造がまだある安定領域になります。これは、いわゆるパラメトリック振

動の例で、Mathieu 方程式の特別な場合で、

Hill-Meissner 方程式に対応しております。

$$\ddot{x} + \omega^2 x + \alpha^2 a(t) = 0 \quad (a(t): \text{矩形波}) \quad (3-8-9)$$

に対応する安定と不安定(白い領域)を図3-8-3に示します[11]。曲線の入れこみ状態に注意して下さい。 $\omega^2 < 0$ でも安定領域が存在します。

決定論的な場合でなく、バネ定数がランダム矩形波の場合にも、同様のことが期待されます。ところが、液体の場合はバネ定数が周期的に変わることには抵抗を感じるので、液体の状態をランダム矩形波によるパラメトリック振動と考え、次のようなLangevin方程式を導入します[12]。

$$\ddot{x}(t) + \beta \dot{x}(t) + \omega^2 x(t) + \lambda(t) x(t) = f(t) \quad (3-8-10)$$

ここで、バネ定数が二値で揺らいでいます。これが、我々が液体の性質を考えるときのモデルです。

この方程式を解くのは非常に難しいですが、速度の自己相関関数は簡単に求めることが出来ます。結果は、次のようになります。

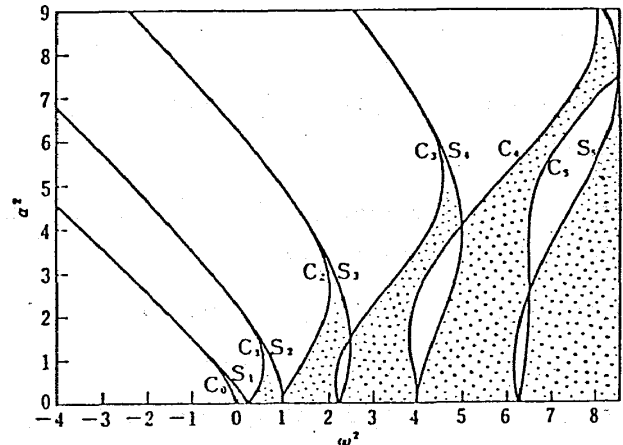


図3-8-3 Hill-Meissnerの方程式に於ける安定不安定領域。

$$\hat{L} \left[\frac{\langle v(t) v(0) \rangle}{\langle v(0)^2 \rangle} \right] = \frac{s \tilde{b}(s)}{1 - E^2 \tilde{b}(s) \tilde{b}(s + \gamma)} \quad (3-8-11)$$

$\tilde{b}(s)$ は、次の式で定義されます。

$$\tilde{b}(s) = \frac{1}{s^2 + \beta s + \omega^2} \quad (3-8-12)$$

この結果は、 $f(t)$ のノイズの性質に強く依存しませんが、次の条件は必要です。

$$\langle f(t) v(0) \rangle = 0 \quad (3-8-13)$$

つまり、速度相関関数は、ランダム力の形にはあまり依存しませんが、バネとかいう風な系の性質は、大きく反映します。

図3-8-4は、(3-8-11)式の相関関数と、Rahmanによる液体アルゴンに対する計算機実験の結果とを比べたものです。計算値は、 γ を1として、他の値をフィッティングのパラメータに使ったもので、極小の位置と深さが計算機実験と合うようにしたものです。時間の短いところで、両者はよく一致しています。ここで注目してほしいことは、 β がゼロであるということです。

図3-8-5は、液体二酸化炭素の遠赤外のスペクトルの実験値を衝突により双極子モーメントが誘起されると考え、いまのモデルと比べたものです。ここでも γ を1として、極大の位置と

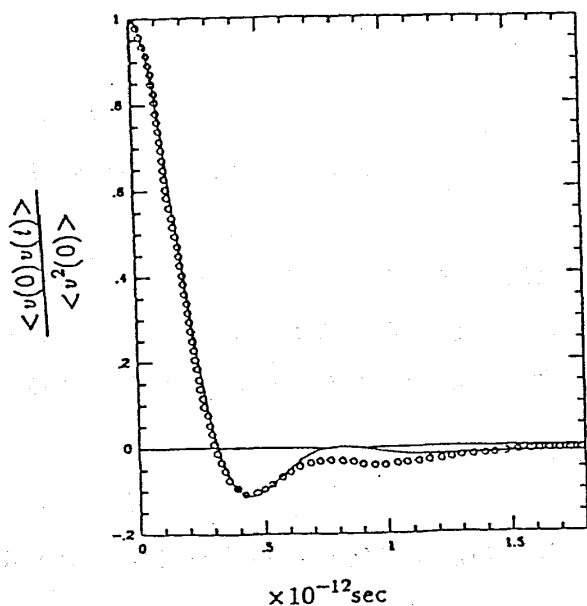


図3-8-4 Rahmanの液体アルゴンの速度自己相関関数。○、計算機実験。実線、理論値。 $\gamma = 1$ 、 $\omega^2 = 0.5$ 、 $\beta = 0$ 、 $E^2 = 0.74$

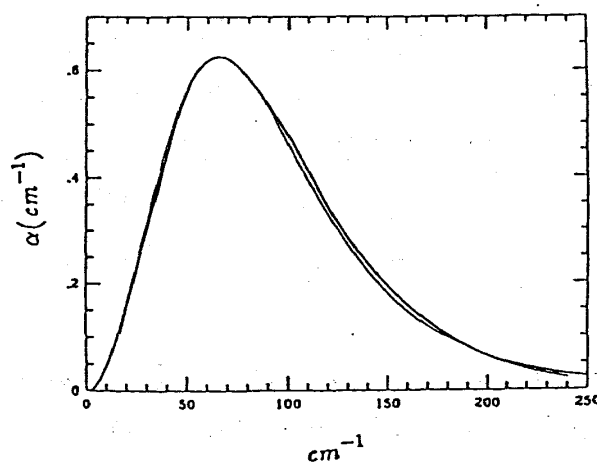


図3-8-5 二酸化炭素の遠赤外スペクトル。計算機実験。理論値。 $\gamma = 1$ 、 $\omega^2 = 0.25$ 、 $\beta = 0$ 、 $E^2 = 0.25$

高さが合うようにフィッティングしました。この場合も β をゼロとして、実験をよく再現します。これは、系の不可逆性が γ に支配されていることを示唆します。

次に、平衡における x の二乗の平均 $\langle x^2 \rangle_{eq}$ を求めます。結果は次のようになります。

$$\langle x^2 \rangle_{eq} = \frac{1}{4\omega^2\beta - \frac{4E^2(2\beta+\gamma)^2}{(\beta+\gamma)[\gamma(2\beta+\gamma)+4\omega^2]}} A \quad (3-8-14)$$

ここで、 A は $f(t)$ に關与する項です。

同様に、平衡における v の二乗の平均 $\langle v^2 \rangle_{eq}$ を求めると、こうなります。

$$\langle v^2 \rangle_{eq} = \frac{1}{4\omega^2\beta - \frac{4E^2(2\beta+\gamma)^2}{(\beta+\gamma)[\gamma(2\beta+\gamma)+4\omega^2]}} B \quad (3-8-15)$$

B は $f(t)$ に關与する項です。

この式では、分子が負になる場合があります。分子が負ということは、 x の二乗が負ということですから、そんなことは無いといえるかもしれません。しかし、分子が負になるような場合のダイナミックスをシミュレーションで調べてみると、そのときはバネが切れた状態になっていることが解ります。平均はゼロで対称性は保っていますが、二乗の平均の振幅はどんどん大きくなって、粒子と粒子が離れていくということです。これは、分子が正の場合と負の場合とで、違った相になっているともいえます。構造を持っている相（S相）と構造を持っていない相（L相）です。しいていえば、固相と液相になるかもしれません。

q を次のように定義します。

$$q \equiv \frac{\omega^2(2\beta+\gamma)^2}{\beta(\beta+\gamma)[\gamma(2\beta+\gamma)+4\omega^2]} \quad (3-8-16)$$

すると、 q と ω^4/E^2 の大小によってS相になるかL相になるかが決まります。

図3-8-6は、 $\omega=1$ として、他のパラメータで三次元のグラフィックを書いたものです。Eの大きさを変えることによって、相の境めになる q の値が変わります。Eが大きいと境めは下に、Eが小さいと境めは上にきます。その q の値よりも上がL相、下がS相です。Eが小さいと多くの領域で固まっているということになります。

β 面に投影した図3-8-7でみてみましょう。 β を固定して γ の値を変えていくことを考えます。Eが大きいときには、 γ が大きくなるにつれてL相からS相への転移が起きるだけですが、Eが小さくなると、始めS相にあったものが一旦L相になり再びS相にもどるという現象が起きます。

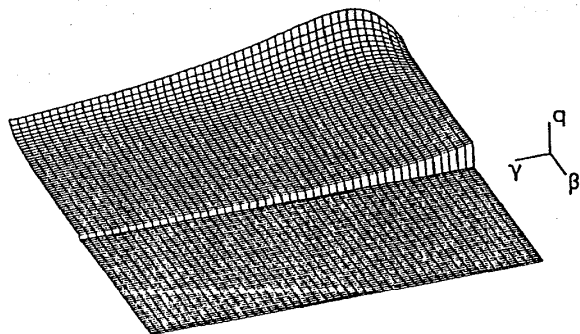


図3-8-6 A $q - \beta - \gamma$ 図

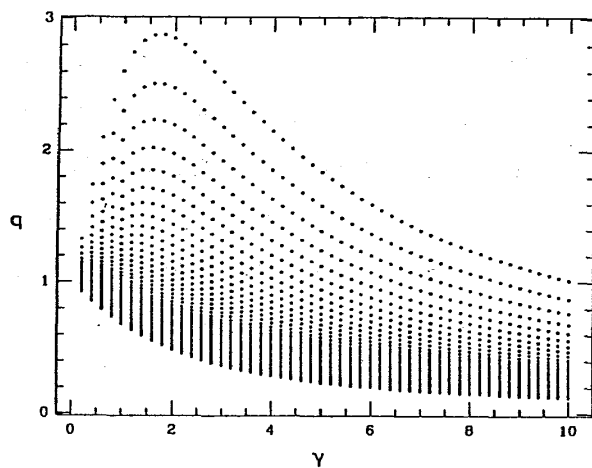


図3-8-7 $q - \gamma$ 図

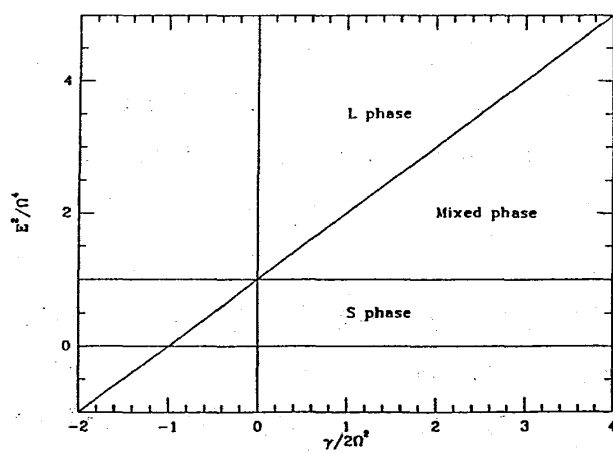


図3-8-9 慣性項を無視した場合の相図

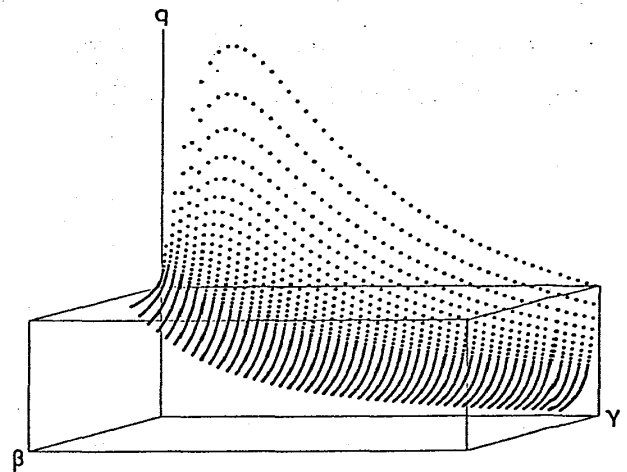


図3-8-6 B $q - \beta - \gamma$ 図

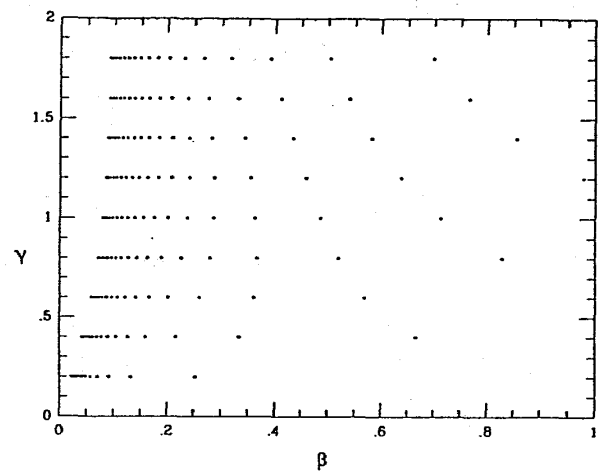


図3-8-8 $\beta - \gamma$ 図

図3-8-8は q の面に投影した図です。

いまの議論は二次モーメントでけでしました。分布関数が解るのがいちばんいいんですけど、四次モーメントを求めるのもかなり大変ですから、それは出来ません。今度は、少し近似を入れて全体像が解るような議論をしましょう。慣性項を無視した場合を考えます。運動方程式は次のようになります。

$$\ddot{x} + \Omega^2 x + \Lambda(t) \dot{x} = F(t) \quad (3-8-17)$$

この式の場合、手計算で n 次のモーメントを求めることが出来ます。だから、それを足してやれば特性関数が解ります。ここでは、その解から解ることだけをお話しします。

相図をかくと、図3-8-9のようになります。 x の全てのモーメントが無条件に収束するのは、 S と書いた範囲です。一方 L と書いた範囲では、二次以上の全ての偶数次のモーメントが発散します。斜線を書いた範囲では、低次のモーメントは収束するけれども、高次のモーメントは発散してしまいます。この場合、確率密度も厳密に求まります。詳細は、今後出版の予定です。

以上が、液体に対するバネ定数揺らぎのモデルのはなしです。

4 終わりに

『ブラウン運動と化学反応』という古い問題を、一人のマクロ化学理論の立場から述べてみました。講義後に追加した箇所もありますが、Kramersの式の改良につながるという好運がありました。良く私の講義は難しいという批判を耳ににしますので、少しでも改善されることを望んでおります。批判等ありましたらご連絡下さい。久保の振動子及びKramersの理論等に関して、他のところには無い私なりの考えを述べました。また、未発表の事柄も含まれております。ファッションの世界だけではなく、科学の世界でも良くあることなのですが、間違いを含んだ理論でも一旦流行すると野原の枯草に火がついたみたい急激に広がり、それを消すことが難しいことがあります。そして間違いを指摘した人は少数派だというだけで、かなりの苦難を味わうことを余儀なくされることが。しかし、無駄なことを横目で見ているだけで沈黙を保っている訳にはいきませんでした。

日本の化学界に於て、マクロ理論の重要性がそれ程認識されていないことは残念です。多くの場合、理論結果を鵜呑みにして、後はそれへ代入するという操作を長い間繰り返して来ました。しかし、基礎研究の本質に迫ろうとする時自分の頭で考え、表現する習慣が不可欠なこと

は疑う余地がないと思います。特に最近のように内容が煩雑になって来ますと、理論部分をブラックボックス化して行く傾向が強くなりつつあるように思います。もっと多くの理論家が居て、実験家との共同研究の必要性があるように思います。畑には多種の作物を植えた方が、多様な対応が出来る訳です。物理だ、数学だ、化学だと領土問題を起こすよりは、境界線を明瞭にしないことが大切だと思います。要するに、研究者に必要なものは新しい科学的事実の発見なのです。これには独創性が必要です。これは何も他の人がやらない目新しいことに飛びつくことを意味するのではなく、自分の歯でしっかりそしゃくし、自分の胃で消化することを習慣づけることにより自分の主張を持つようになり、それが独創性につながるということです。つまり、確固とした自分の考えが他を受け付けなくなるとでも言えればいいのでしょうか。一人一人の顔が違いうように、科学に対する対処の仕方が一人一人の経験により違う筈です。だから科学をすること自体、大変に人間的で個人的なことになる訳です。同じ学問の道を行くにしても時速百キロメートルのスピードで飛ばす時と、徒歩で行くときでは見える景色が自ずと違う筈です。

化学反応係数 k は、

$$k = A e^{-V_0/k_B T}$$

になることは、次のようなことを示唆している気がします。ポテンシャル障壁の高さ V_0 やその極大、極小の曲率は確かに孤立分子に対するミクロ的な量子化学計算で求められます。しかし、プレエクスポーネンシャル因子 A を古典的に扱うならば、本講義より明らかなように、ブラウン運動のようなマクロ理論の助けが必要です。溶液の粘性とかというマクロ量は、溶媒分子が数多く集まって示す性質なのです。つまり、反応係数を真に理解しようとする為には、ミクロとマクロ双方の知識が必要になるのだということを強調すべきだと思います。

この講義を行う機会を作って下さった中原勝先生及び貴重な時間をこのノートの作成に割いていただいた伊吹和泰博士に感謝いたします。また、(3-7-8)式に基づいた濃度揺らぎの結果は、吉田真史氏との共同研究によるものです。

付録 Fokker-Planck-Kramersの式を用いたKramersの反応速度係数に関する取り扱いとアーテファクト

Kramers(1940)[4]は、(2-5-25)式から(2-6-15)式を得た後、同じ問題を速度分布を考慮して、

(2-5-27)式から(2-6-15)式を得たときとは違った手法で考察しました。しかし、彼の取り扱いには次ぎに示すような数学的難点があることが解ったので、それをここに述べることにします。

(2-6-2) 式にあるのと同じ制限で、定常状態に限定して (2-5-27) 式を解くと、Maxwell-Boltzmann分布が出て来ます。

$$P_{st}(x, v) = N \exp \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} - \frac{V(x)}{k_B T} \right] \quad (A-1)$$

(Nは定数) しかし、このままでは粒子がCのバリヤを越えて行く運動の様子が解らないので、少し工夫を加えます。そこで

$$P_{st}(x, v) = N F(x, v) \exp \left[- \frac{m v^2}{2 k_B T} - \frac{V(x)}{k_B T} \right] \quad (A-2)$$

と置きましょう。kを決める大きな因子はCの回りの運動ですからV(x)に(2-6-8)式を用いて、

$$P_{st}(x, v) = N F(x, v) \exp \left[- \frac{V_0}{k_B T} - \frac{m v^2}{2 k_B T} + \frac{m \omega_c^2}{2 k_B T} (x - x_c)^2 \right] \quad (A-3)$$

と書きます。この式を(2-5-27)式に代入しますとF(x, v)に関する次の偏微分方程式が得られます。

$$v \frac{\partial F}{\partial x} + \omega_c^2 x \frac{\partial F}{\partial v} = -\beta v \frac{\partial F}{\partial v} + \beta \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2 F}{\partial v^2} \quad (A-4)$$

ここで、 $X = x - x_c$ としました。Kramersはこの方程式を解く際の境界条件を次のように考えました。まずAの近傍ではxはゼロでMaxwell-Boltzmann分布をしています。この点は $X = x_c$ ですが少し座標をルーズに取って次の条件にします。

$$\lim_{X \rightarrow -\infty} F(X, v) = 1 \quad (A-5)$$

他方、Bの近傍では $X = x_B - x_c$ で粒子は殆ど存在しないことより、

$$\lim_{X \rightarrow \infty} F(X, v) = 0 \quad (A-6)$$

とします。Kramersは、(A-5)～(A-6)式の条件よりF(x, v)を(A-4)式から求めることを試みました。その時、変数

$$\xi = v - a X \quad (A-7)$$

(aは後ほど定める定数)を導入してF(ξ)を仮定した訳です。そこで、(A-4)式を

$$-[(a - \beta)v - \omega_c^2 X] \frac{dF}{d\xi} = \beta \frac{k_B T}{m} \frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} \quad (A-8)$$

という簡単に解ける二階の常微分方程式として扱い、後の全ての議論を展開しました。即ち

(A-7)~(A-8)式に整合性を保たせるために

$$a = \frac{\omega_c^2}{a - \beta} \quad (\text{A-9})$$

とすれば、(A-7)式は

$$-(a - \beta) \xi \frac{dF}{d\xi} = \beta \frac{k_B T}{m} \frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} \quad (\text{A-10})$$

に帰属でき、この方程式を解くということを行った訳です。これが問題なのです。(A-6)式の考えは、(v, X)二変数の偏微分方程式を主軸変換して、一変数 ξ にもっていったことになる訳です。しかし、正しくは二変数を変換するのでしたら、新しい変数として二変数を導入しなければいけません。即ち、(A-5)式の ξ の他に η を例えば

$$\eta = v - bX \quad (\text{A-11})$$

としなければいけません。さもなければ楕円の回転をさせているつもりが、いつの間にか直線につぶして射影してしまったということになる訳です。つまり、(A-4)と(A-8)式とは等価ではなく、等価な方程式を得ようとするならば(A-7)と(A-11)式より

$$\left(\frac{\partial}{\partial X} \right)_v = -a \frac{\partial}{\partial \xi} - b \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (\text{A-12})$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial v} \right)_x = \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (\text{A-13})$$

ですので、

$$(\beta - a) \xi \frac{\partial F}{\partial \xi} + (\beta - b) \eta \frac{\partial F}{\partial \eta} = \beta \frac{k_B T}{m} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial^2 F}{\partial \xi \partial \eta} + \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right) \quad (\text{A-14})$$

になります。ここで、

$$b = \frac{\omega_c^2}{b - \beta} \quad (\text{A-15})$$

です。(A-9)と(A-15)式より、

$$a = \frac{1}{2} [\beta + (\beta^2 + 4\omega_c^2)^{1/2}] \quad (\text{A-16})$$

$$b = \frac{1}{2} [\beta - (\beta^2 + 4\omega_c^2)^{1/2}] \quad (\text{A-17})$$

とでもすればいいのでしょうか。(A-14)式は正常な主軸変換の結果で、その挙動は(A-10)式のも

のとかなり違ったことになるであろうことが想像されます。では(A-14)式を(A-5)～(A-6)式の条件で解けばいいだろうということになりますが、簡単には行きそうもありません。しかし、Kramersの取り扱いだと(A-4)式より出発して(A-3)式からflux

$$j_k = \int_{-\infty}^{\infty} v P(X=0, v) dv \quad (\text{A-18})$$

だけがkを決めるのに必要になる訳ですから、それを求める近道はあります。 $\exp(-Rv^2)$ ($R > 0$) を(A-4)式の左より掛け $-\infty$ から ∞ まで積分すれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X} \tilde{F}(X) + \frac{m\omega_c^2}{k_B T} X \tilde{F}(X) = & -\omega_c^2 X \left[\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) F(X, v) \right]_{v=-\infty}^{v=\infty} \\ & + \beta \frac{k_B T}{m} \left[\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \frac{\partial F(X, v)}{\partial v} \right]_{v=-\infty}^{v=\infty} \end{aligned} \quad (\text{A-19})$$

を得ます。ここで、

$$\tilde{F}(X) = \int_{-\infty}^{\infty} v e^{-Rv^2} F(X, v) dv \quad (\text{A-20})$$

です。ここで、

$$R = \frac{m}{2k_B T} \quad (\text{A-21})$$

と選びました。(A-19)式はXに関する一階の常微分方程式で、 j_k を決める $F(x)$ を定めるためには、(A-5)式と(A-6)式にある二個の条件は不必要です。また、(A-19)式の解が(A-5)～(A-6)式を同時に満たすものかも疑問です。定常状態では v と X は独立であるから、 v に関しては自然の境界条件を課してやると、(A-19)式の右辺はゼロになり一般解は C' を定数として、

$$F(X) = C' \exp\left(-\frac{m\omega_c^2}{2k_B T} X^2\right) \quad (\text{A-22})$$

になります。これを(A-3)式に代入すれば

$$\int_{-\infty}^{\infty} v P(X, v) dv = N C' e^{-V_0/k_B T} \quad (\text{A-23})$$

となり X に依存しなくなります。ここで C' の値が問題になりますが、 $\tilde{F}(x)$ の定義より、 $\tilde{F}(X, v)$ が $x = x_0$ で(A-5)～(A-6)式のように v に依存しない限り $F(X_0)$ はゼロですから、 C' もゼロになり問題設定自身がtrivialになります。しかし、根拠は無いのですが仮に

$$C' = \frac{k_B T}{m} \quad (A-24)$$

として、Aの回りの粒子数 ν をKramersに従いつぎのようにしと、

$$\begin{aligned} \nu &= N \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} - \frac{m \omega_A^2}{2 k_B T} x^2\right) dx dv \\ &= N \frac{2 \pi k_B T}{m \omega_A} \end{aligned} \quad (A-25)$$

ですから、偶然にも

$$k = \frac{j_k}{\nu} = \frac{\omega_A}{2 \pi} e^{-V_0/k_B T} \quad (A-26)$$

を得ます。

参 考 文 献

- [1] R. Kubo, "Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems" (ed. D. ter Haar), Oliver and Boyd, Edinburgh (1962).
- [2] A. Morita, J. Chem. Phys., 76, 3198 (1982).
- [3] 戸田, 久保編, 『統計物理学(第二版)』, 岩波 (1978) p.236.
- [4] H. A. Kramers, Physica, 7, 284 (1940). この理論に関する総説として S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943) が参考になります。
- [5] R. A. Sack, Physica, 22, 917 (1956).
K. Kaneko, Prog. Theor. Phys., 66, 129 (1981).
- [6] A. Morita, Phys. Rev. A, 41, 754 (1990).
- [7] K. Kitahara, W. Horsthemke and R. Lefever, Phys. Lett A, 70, 377 (1979).
また、次の本が参考になります: W. Horsthemke and R. Lefever, "Noise-induced transitions", Springer-Verlag, Berlin (1984).
- [8] V. E. Shapiro and W. M. Loginov, Physica A, 91, 563 (1978).
- [9] V. I. Klyatskin, Radiophys. Quantum Electron, 20, 382 (1977).
- [10] A. Morita, J. Chem. Phys., 92, 2401 (1990).
- [11] 佐藤力, 『非線形振動論』, 朝倉 (1972).
- [12] R. C. Bourret, U. Frish and A. Pouquet, Physica, 65, 303 (1973).